

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALLAVENA Marcel

1^{re} THÈSE. — « Calcul des constantes de force des
hydrures MH_n à l'aide des fonctions
d'onde électroniques. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Spectroscopie infrarouge des substances
piégées dans une matrice. »

Soutenues le 24 juin 1965 devant la Commission d'examen.

MM. BARCHEWITZ
DAUDEL
ARNOUS

Président.

} *Examineurs.*

Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : ALLAVENA

Prénom : Marcel

Date de la soutenance : 24 juin 1965

Numéro d'ordre : Série A, 4580, N° 5427

1

ALLAVENA (Marcel). — Calcul des constantes de force des hydrures MH_n à l'aide des fonctions d'onde électroniques. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 33 p., 7 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1966, Série A, 4580, N° 5427.

2

ALLAVENA (Marcel). — Calcul des constantes de force des hydrures MH_n à l'aide des fonctions d'onde électroniques. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 33 p., 7 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1966, Série A, 4580, N° 5427.

3

ALLAVENA (Marcel). — Calcul des constantes de force des hydrures MH_n à l'aide des fonctions d'onde électroniques. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 33 p., 7 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1966, Série A, 4580, N° 5427.

4

ALLAVENA (Marcel.) — Calcul des constantes de force des hydrures MH_n à l'aide des fonctions d'onde électroniques. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 33 p., 7 fig.

Th. Sciences Physiques, Paris, 1966, Série A, 4580, N° 5427.



SÉRIE A, N° 4580

N° D'ORDRE : 5427

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALLAVENA Marcel

1^{re} THÈSE. — « Calcul des constantes de force des hydrures MH_n à l'aide des fonctions d'onde électroniques. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Spectroscopie infrarouge des substances piégées dans une matrice. »

Soutenues le 24 juin 1965 devant la Commission d'examen.

MM. BARCHEWITZ
DAUDEL
ARNOUS

Président.

Examineurs.

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1966

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physio. de la nutrition.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	LELONG	T	Appli. de l'ana. à la géom.
GRASSE.....	T	Evolution des êtres organisés.	DEVILLERS	T	Anatomie et histo. comp.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
WYART	T	Minéralo. et cristallog.	FRANÇON	T	Physique S. P. C. N.
TEISSIER	T	Zoologie.	GLANGEAUD.....	T	Géogra. phys. et géol.
MANGENOT.....	T	Biologie végé. (Orsay).	DODEMENT	T	Mathématiques M. G. P.
AUGER	T	Physique quantique et relativité.	PISOT	T	Technique math. de la phys.
MONNIER	T	Physiologie générale.	ROCH	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
ROCARD	T	Physique E. N. S.	TERMIER	T	Géologie générale.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	LENNUIER	T	Physique M. G. P.
N.....	T	Géométrie supérieure.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
COULOMB	T	Physique du globe.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale S. P. C. N.	M ^{me} TONNELAT ..	T	Physique théorique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	DIXMIER.....	T	Mathématiques M. P. C.
BOCQUET	T	Zoologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
KASTLER	T	Physique E. N. S.	AIGRAIN	T	Electro techn. géné.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
RIVIÈRE	T	Géologie S. P. C. N. et sédiment (Orsay).	M. LEVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale P. C. B.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	M ^{me} HUREL-PY...	T	Biologie végétale P. C. B.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	PANNETIER	T	Chimie générale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BRUN	T	Mécanique des fluides I.
MORAND	T	Physique enseignement.	LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
SOLEILLET	T	Physique P. C. B.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (agrég.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.	M ^{me} LELONG	T	Math. II E. N. S.
DRACH	T	Zoologie.	BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
QUENEY	T	Météo et dynamique atmos.	COTTE	T	Physique électricité.
GALLIEN	T	Embryologie.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
EICHORN	T	Botanique.	LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale S. P. C. N.	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie physique.	OLMER	T	Energétique générale.
THELLIER.....	T	Physique du globe.	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
L'HÉRIETIER	T	Biologie générale (Orsay).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	BROSSEL	T	Physique atomique.
DUBREIL	T	Arith. et théorie des nombres.	BUSER	T	Physiologie comparée.
QUELET	T	Chimie organique.	CAMUS	T	Physio. végé.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	CASTAING	T	Physique II thermo. (Orsay).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	CURIEN	T	Minéralo. et cristal.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	MOYSE	T	Physio. végé. (Orsay).
JUNG	T	Géologie.	M ^{me} CHARNIAUX-		
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac. élec.	COTTON	T	Evolution des êtres organisés.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structu.	POSSOMPES	T	Zoologie.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	PULLMANN	T	Chimie quantique.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	TEILLAC	T	Physique nucl. et radioactivi. (Orsay).
DESTOUCHES	T	Théorie physique.	TONNELAT	T	Bio. physico. chim. (Orsay).
AMEL	T	Chimie générale.	VILLE	T	Econométrie.
HOCART	T	Minéral. et cristal.	WILLEMART	T	Chimie P. C. B.
J. P. MATHIEU ..	T	Physique optique.	DODE	T	Chimie (Orsay).
COUTEAUX	T	Cytologie.	FREYMANN	T	Recherches physiques.
MAY	T	Zoologie.	GUINOCHE	T	Biolo. végé. S. P. C. N. (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.	ROLLET	T	Chimie minérale.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie S. P. C. N.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
JOST	T	Physiologie comparée.	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
SCHWARTZ	T	Calcul dif. et intégral.	DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	DENY	T	Mathé. géné. (Orsay).
MALAVARD	T	Aviation (technique aéron.).	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
NORMANT	T	Synthèse organique.	LUCAS.....	T	Géologie.
BENARD	T	Chimie minérale.	ALLARD	T	Chimie physique.
BUVAT	T	Botanique E. N. S.	EERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.	BRICARD	T	Météor. et physique de l'atmosphère.
SOULAIRAC	T	Psychophysique.	M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psycho. physio.
ULRIKH	T	Physiologie végé. appli.	FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
MARÉCHAL	T	Optique théo. et appli.	M. JULIA	T	Etude des molécules organiques complexes.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.			
CHADEFAUD	T	Botanique.			

(suite en dernière page)

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES MH_n À L'AIDE DES FONCTIONS D'ONDE ÉLECTRONIQUES

PAR

Marcel ALLAVENA

1. Introduction. — La définition des constantes de force en mécanique ondulatoire n'est valable que dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose une certaine indépendance des mouvements des noyaux et des électrons. Dans ces conditions, la fonction d'onde d'un système moléculaire dans un état stationnaire s'écrit sous forme d'un produit $\Psi_i(x, X) \Lambda_{iv}(X)$. La fonction $\Psi_i(x, X)$ est associée aux électrons (coordonnées x) se déplaçant dans le champ des noyaux fixes (coordonnées X) et la fonction $\Lambda_{iv}(X)$ est associée aux noyaux placés dans le champ moyen des électrons. Les fonctions $\Psi_i(x, X)$ et $\Lambda_{iv}(X)$ sont alors les solutions de deux équations aux valeurs propres :

$$(1) \quad [T^{(e)} + V] \Psi_i(x, X) = U_i(X) \Psi_i(x, X),$$

$$(2) \quad [T^{(N)} + U_i(X)] \Lambda_{iv}(X) = W_{iv} \Lambda_{iv}(X),$$

où $T^{(e)}$ et $T^{(N)}$ sont les opérateurs d'énergie cinétique associés respectivement aux électrons et aux noyaux et V le potentiel électrostatique. L'énergie électronique $U_i(X)$ joue le rôle d'énergie potentielle dans l'équation (2). On ne peut donc résoudre (2) que lorsqu'on connaît une expression analytique de $U_i(X)$. Pour les molécules polyatomiques de telles expressions sont inconnues. Mais il est raisonnable de supposer qu'au cours de la vibration les atomes s'écartent peu de leur position d'équilibre et qu'on se trouve donc dans les conditions qui permettent de remplacer la fonction $U_i(X)$ par son développement de Taylor autour de ce point. Dans l'approximation harmonique on ne conserve que les termes jusqu'au second ordre du développement, c'est-à-dire qu'à $U_i(X)$ on substitue la fonction $U'_i(X)$ telle que

$$2 U'_i(X) = \sum_{m \leq n} \left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial X_m \partial X_n} \right)_e \Delta X_m \Delta X_n.$$

Les quantités $K_{mn} = (\partial^2 U_i / \partial X_m \partial X_n)_e$ sont les constantes de force harmoniques.

Les équations (1) et (2) offrent deux possibilités pour le calcul des constantes de force : soit par résolution de l'équation (1), ce qui fournit l'énergie électronique $U_i(X)$ d'où l'on déduit les K_{mn} ; soit en retrouvant les énergies des niveaux vibrationnels par la résolution de l'équation (2). Cette équation ne peut être résolue que dans un système particulier de coordonnées, dites coordonnées normales, qui diagonalise les matrices d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. Pour obtenir de telles coordonnées on est amené à résoudre une équation séculaire

$$(3) \quad | \mathbf{GF} - \lambda_i \mathbf{E} | = 0,$$

où $\mathbf{G}$ est la matrice associée à l'énergie cinétique, elle ne dépend que de la géométrie de la molécule et des masses des atomes. $\mathbf{F}$ est la matrice des constantes de force dans le système des coordonnées de valence ; enfin $\lambda_1 = 4\pi^2 \nu_1^2$, où les ν_1 sont les fréquences de vibration. Connaissant les ν_1 à partir des données du spectre infrarouge on peut déduire de l'équation (3) les constantes de force (méthode $\mathbf{F}\mathbf{G}$ de Wilson & *al.* [1]). Cette détermination soulève de nombreuses difficultés qui sont liées essentiellement à deux raisons : *a*) le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations ; *b*) les équations ne sont pas linéaires. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour la détermination des constantes de force à l'aide des données expérimentales. Les difficultés signalées ci-dessus expliquent en partie pourquoi les constantes de force expérimentales sont rarement obtenues sans ambiguïté.

Les calculs de constantes de force à l'aide des fonctions d'onde électroniques déterminées par l'équation (1) sont beaucoup plus rares. Les calculs entrepris jusqu'à présent ont été menés de la façon suivante : *a*) on cherche une solution approchée de l'équation (1) du type champ autocohérent ou interaction de configurations, puis pour plusieurs jeux de paramètres nucléaires (X_m) on calcule une série de valeurs de $U_i(X_m)$; *b*) utilisant alors des méthodes d'interpolation on fait passer par les points ainsi obtenus, soit une courbe dans le cas des molécules diatomiques, soit une surface dans le cas des molécules polyatomiques. La

TABLEAU I

Réf.		Méthode	Nombre de points	$K \times 10^5$ dyn/cm	
				calcul	expérience
[3]	H_2	i.c. sans variation de Z	courbe de Morse	4,495	5,757
		i.c. avec variation de Z	polynôme du 3 ^{me} degré	6,635	
[4]	LiH	i.c. $\begin{cases} 1s\ 2s\ Li \\ 1s\ H \end{cases}$	courbe de Morse	0,698	1,017
		i.c. $\begin{cases} 1s\ 2s\ 2\sigma\ Li \\ 1s\ H \end{cases}$		0,756	
[5]	B_2	c.a.c. o.m.c.l.o.a.	3 points	4,735	3,52
[6]	O_2	i.c.	6 points courbe de Morse par les 4 premiers points	10,642 ($^3\Sigma_g^-$)	11,766
				7,634 ($^1\Sigma_g^+$)	9,669
[7]	CO	c.a.c. i.c.	11 points polynôme	21,06 16,55	19,03
[8]	H_3	i.c.	9 configurations nucléaires	$K_1 \times 10^5 = 4,48$ $K_2 \times 10^5 = 0,358$ $K_3 \times 10^5 = 0,778$	
[9]	OH_2	i.c. c.a.c.	7 configurations nucléaires	$K_{RR} \times 10^5 = 9,573$	8,444
				$K_{\beta\beta} \times 10^5 = 0,86$	0,77
				$K_{R\beta} \times 10^5 = -0,41$	0,25
				$K_{RR'} \times 10^5 = -0,62$	-0,01

dérivée seconde de l'expression analytique (courbe ou surface) à l'équilibre donne la valeur cherchée. Le tableau I contient un ensemble de résultats obtenus par application de cette méthode (voir aussi l'article de Fraga & Ransil [2]). Pour mieux discuter ce type de calcul nous prendrons l'exemple d'un calcul effectué sur la molécule CO [7]. L'influence du choix de la fonction d'onde est illustrée sur la figure 1 où l'on a représenté les courbes

$U_i(R)$ obtenues expérimentalement et dans les approximations de l'interaction de configurations (i.c.) et du champ auto-cohérent (c.a.c.). Bien que la méthode i.c. donne une meilleure énergie que la méthode c.a.c., la courbe d'énergie potentielle obtenue par cette approximation reproduit plus fidèlement la courbure à l'équilibre de la courbe expérimentale. La constante de force calculée par la méthode i.c. sera trop faible comme on le voit sur le tableau I (réf. [7]). Dans chacun des cas on peut donner plus de souplesse à la méthode choisie en faisant varier certains paramètres tels que les constantes d'écran Z . Le calcul d'Aghajanian sur H_2 montre que l'on peut ainsi sensiblement améliorer les résultats (tableau I, réf. [3]). Dans la seconde

étape du calcul ce sont les méthodes d'interpolation les plus susceptibles d'introduire des erreurs ; pour y remédier il faudrait calculer un nombre élevé de points de la courbe $U_i(R)$, or on est limité par le volume des calculs. Cependant, dans cette direction certaines améliorations sont possibles en interpolant à l'aide des polynômes de Tchebycheff [10]. Le cas des molécules polyatomiques est encore plus complexe puisqu'il s'agit de faire passer une surface par plusieurs points et que l'utilisation de jeux de coordonnées nucléaires non symétriques ajoute de nouvelles difficultés aux calculs. Aussi l'application de cette méthode est limitée actuellement aux cas des molécules diatomiques ou tout au plus triatomiques.

Mais le calcul des constantes de force peut s'effectuer à l'aide d'une autre méthode qui a été proposée récemment [11]. Les expressions analytiques de l'énergie $U_i(X)$ dans les approximations de l'interaction de configurations et du champ autocohérent ont été dérivées deux fois par rapport aux paramètres nucléaires. On a ainsi obtenu les formules exactes des constantes de force dans les deux approximations i.c. et c.a.c. Ces formules s'expriment en fonction des coefficients des fonctions d'onde, des niveaux d'énergie de la molécule et des dérivées des éléments de la matrice d'énergie. Ici les méthodes d'interpolation numériques sont inutiles, les approximations ne s'introduisent que par la fonction d'onde. D'autre part, à partir des formules explicites des constantes de force, on peut entreprendre une étude détaillée des différentes contributions électroniques et la mise en évidence

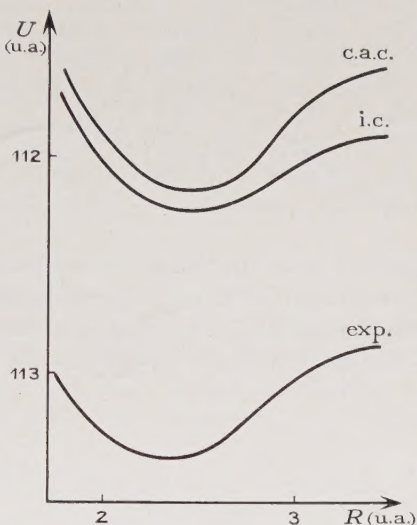


FIG. 1.

de certains effets tels que la relaxation électronique. L'application de cette méthode aux molécules H_2 et LiH [12] a donné des résultats satisfaisants (tableau II). On retrouve sur ce

TABLEAU II

	Approximations	$K \times 10^5$ dyn/cm	
		calcul	expérience
H_2	c.a.c.	5,046	5,757
	i.c.	3,871	
LiH	c.a.c.	0,919	1,026
	i.c.	0,738	

tableau la distinction déjà signalée entre calculs i.c. et c.a.c. La discussion a permis de mettre en évidence l'importance des contributions de répulsion entre les cœurs des atomes.

L'objet du présent travail a été l'application de cette seconde méthode au calcul des constantes de force des molécules polyatomiques. Pour limiter effectivement les approximations au seul calcul de la fonction

d'onde, c'est-à-dire écarter toutes les difficultés liées aux intégrales multicentriques, nous avons expérimenté la méthode sur la série d'hydrures polyatomiques OH_2 , NH_3 et CH_4 , que l'on peut traiter par des approximations monocentriques. Enfin, nous mettrons à profit ces calculs pour étudier l'influence sur les constantes de force de certains facteurs comme la symétrie ou la relaxation électronique.

2. Méthode. — L'exposé peut facilement se scinder en deux parties : d'une part le calcul des fonctions d'onde moléculaire et des états d'énergie fondamentaux et excités, d'autre part le calcul des constantes de force, c'est-à-dire l'application des formules donnant les dérivées analytiques de l'énergie.

1. Calcul des fonctions d'onde et des états d'énergie. — Comme nous l'avons déjà signalé, pour éliminer les intégrales à plusieurs centres, nous utiliserons au cours de ce calcul des fonctions d'onde monocentriques. Un nombre assez important de travaux [13 à 27] ont montré que ces fonctions fournissent une représentation satisfaisante des systèmes qui, comme les hydrures MH_n , sont caractérisés par une forte concentration de charge électronique sur un centre. Les énergies, distances internucléaires, etc., sont obtenues avec une bonne précision (moins de 2 % d'erreur en moyenne) et avec des développements d'autant plus courts que la symétrie moléculaire se rapproche de la symétrie sphérique. De telles fonctions, ainsi que certains modèles basés sur des répartitions de charge rigides et à symétrie sphérique ont servi de cadre à différents calculs approchés de constantes de force ou de fréquences de vibration. Citons plus particulièrement le travail de Platt [31] sur les hydrures diatomiques, le calcul des fréquences de vibration des hydrures XH_2 , XH_3 et XH_4 de Longuet-Higgins & Brown [32], ainsi que les calculs de Mills [33] sur CH_4 et de F. Grein [34] sur la détermination des fréquences et des propriétés des molécules BH_4^- , CH_4 et NH_4^- .

Dans les trois cas que l'on étudie, l'atome unitaire est un atome de Ne et les calculs sont effectués avec des fonctions du type interaction de configurations. Chaque fonction d'onde moléculaire Ψ_i est développée sur une base de fonctions monocentriques associées aux configurations de l'atome unitaire. Ces fonctions

Ψ_i sont des solutions approchées de l'équation $H\Psi_i = E_i \Psi_i$, où H est l'opérateur hamiltonien

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_{2i} - \sum_i \frac{Z_M}{r_{iM}} - \sum_K \sum_i \frac{1}{r_{iH_K}} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}};$$

i et j désignent les électrons et M l'atome central. K numérote les protons ; la figure 2 précise les notations sur l'exemple de la molécule OH_2 .

Nous distinguerons quatre étapes dans la construction des fonctions Ψ_i :

a) choix d'une base d'orbitales atomiques φ_i ;

b) choix des configurations de l'atome unitaire et des fonctions représentant ces configurations ; ces fonctions seront des déterminants de Slater D_i bâtis avec les φ_i ;

c) construction avec les D_i d'une suite de fonctions Φ_s qui forment des bases pour les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule étudiée ;

d) développement de la fonction moléculaire Ψ_i sur la base des Φ_s .

a) Les orbitales atomiques φ_i que nous utilisons sont les fonctions $1s, 2s, \dots, 3p_y$ orthogonalisées par le procédé de Schmidt à partir des orbitales de Slater suivantes :

$$1s = \sqrt{\frac{\zeta_1^3}{\pi}} e^{-\zeta_1 r},$$

$$2s = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{3\pi}} r e^{-\zeta_2 r},$$

$$2p_z = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{\pi}} r e^{-\zeta_2 r} \cos \theta,$$

$$2p_x = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{\pi}} r e^{-\zeta_2 r} \sin \theta \cos \varphi,$$

$$2p_y = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{\pi}} r e^{-\zeta_2 r} \sin \theta \sin \varphi,$$

$$3s = \sqrt{\frac{2\zeta_3^7}{45\pi}} r^2 e^{-\zeta_3 r},$$

$$3p_z = \sqrt{\frac{2\zeta_3^7}{15\pi}} r^2 e^{-\zeta_3 r} \cos \theta,$$

$$3p_x = \sqrt{\frac{2\zeta_3^7}{15\pi}} r^2 e^{-\zeta_3 r} \sin \theta \cos \varphi,$$

$$3p_y = \sqrt{\frac{2\zeta_3^7}{15\pi}} r^2 e^{-\zeta_3 r} \sin \theta \sin \varphi.$$

Les ζ_i sont les charges effectives, leurs valeurs seront précisées dans chaque cas particulier.

b) Nous n'avons considéré que les configurations de l'état fondamental $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ et celles provenant des monoexcitations des électrons $2p$ sur les couches $3s$ ou $3p$: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5 (3s)$ ou $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5 (3p)$ [tableau III]. Les contributions provenant des biexcitations et au delà ont été estimées suffisamment faibles pour être négligées au cours des calculs ; de même, nous n'avons pas tenu compte des monoexcitations provenant de l'excitation des électrons $1s$ et $2s$, ni des excitations sur les couches d et supérieures. A chaque configuration on

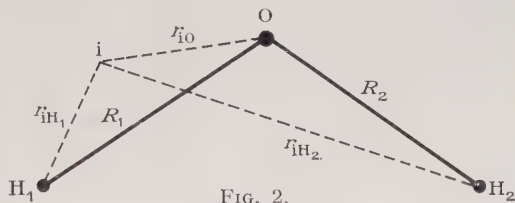


TABLEAU III

$3p_y$				1				1				1	
$3p_x$			1				1				1		
$3p_z$		1				1				1			
$3s$		1			1				1				
$2p_y$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	
$2p_x$	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	
$2p_z$	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	
$2s$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
$1s$	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}	D_{12}

associe un déterminant de Slater D_1 d'ordre 10 :

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{10}} | 1s\alpha \ 1s\beta \ 2s\alpha \ 2s\beta \dots \varphi_{1\alpha} \varphi_{1\beta} \dots | \quad (0 \leq l \leq 12),$$

où α et β sont les fonctions propres de spin correspondant aux valeurs propres $+1/2$ et $-1/2$.

On a inscrit sur le tableau III, au-dessous de chaque configuration, le déterminant qui lui correspond. Les D_1 sont automatiquement fonctions propres de S_z . Afin d'avoir des fonctions qui sont également fonctions propres de S^2 (pour la valeur propre 0) nous utiliserons, au lieu des D_1 , les fonctions D_0 , $(D_1 - \bar{D}_1)/\sqrt{2}$, ..., $(D_{11} - \bar{D}_{11})/\sqrt{2}$, ..., où $1 \leq l \leq 12$. Le déterminant $\bar{D}$ est déduit de D par permutation des fonctions de spin associées aux orbitales excitées :

$$\bar{D} = \frac{1}{\sqrt{10}} | 1s\alpha \ 1s\beta \ 2s\alpha \ 2s\beta \dots \varphi_{1\beta} \varphi_{1\alpha} \dots |.$$

c) Pour obtenir les Φ_s nous faisons agir sur chacune des fonctions D_0 , $(D_1 - \bar{D}_1)/\sqrt{2}$, ..., $(D_{11} - \bar{D}_{11})/\sqrt{2}$, ..., l'opérateur métrique M_{ij}^γ qui extrait de ces fonctions les combinaisons linéaires de symétrie requise. M_{ij}^γ s'écrit sous la forme

$$M_{ij}^\gamma = \sum_R \Gamma_{ij}^\gamma(R) R;$$

R est une opération du groupe de symétrie de la molécule et Γ_{ij}^γ désigne l'élément (i, j) de la matrice Γ associée à l'opération R dans la représentation γ . Si la représentation γ n'est pas dégénérée, les matrices $\Gamma_{ij}^\gamma(R)$ sont unidimensionnelles, elles sont confondues avec le tableau des caractères. Mais si la représentation γ est dégénérée, le tableau des caractères est insuffisant car l'application de l'opérateur M_{ij}^γ exige la connaissance de tous les éléments des matrices de représentation. Il faut donc rechercher pour chaque groupe les matrices des représentations dégénérées.

d) Les Φ_s forment la base sur laquelle nous développons la fonction d'onde moléculaire ; elle s'écrit, en définitive,

$$\Psi_i = \sum_s d_{is} \Phi_s.$$

Les coefficients d_{is} sont déterminés par méthode variationnelle, ce qui conduit à la résolution d'une équation séculaire

$$(4) \quad |H_{st} - \delta_{st} \lambda_s| = 0.$$

Le choix de la base Φ_s permet de décomposer la matrice H_{st} en blocs associés à chacune des représentations du groupe de la molécule. Les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation (4) fournissent les niveaux d'énergie électronique E_i de la molécule et les coefficients d_{is} du développement de la fonction d'onde. Les intégrales à calculer sont les suivantes : intégrales cinétiques et de répulsion nucléaire $\langle \varphi_p^{(i)} | -\Delta_{2i}/2 | \varphi_q^{(i)} \rangle$ et $\langle \varphi_p^{(i)} | 1/r_{iM} | \varphi_q^{(i)} \rangle$ aisément calculables ; intégrales coulombiennes $\langle \varphi_m^{(i)} \varphi_n^{(i)} | 1/r_{ij} | \varphi_p^{(i)} \varphi_q^{(i)} \rangle$ qui ont été calculées sur ordinateur IBM 7090. Les intégrales bicentriques $\langle \varphi_p^{(i)} | 1/r_{iH_K} | \varphi_q^{(i)} \rangle$ ont été calculées à l'aide des formules de Kotani & al. [35] et ensuite programmées sur ordinateur IBM 704.

2. *Le calcul des constantes de force.* — Le calcul s'effectue à l'aide des formules analytiques des dérivées, par rapport aux paramètres nucléaires, des énergies moléculaires E_i . Dans le cadre de l'approximation de l'interaction de configurations les expressions de l'énergie et des dérivées premières et secondes sont les suivantes [41] :

$$(5) \quad E_i = \sum_{s,t}^N d_{is} d_{it} H_{st} + \sum_{a<b} Z_a Z_b \frac{1}{R_{ab}},$$

$$(6) \quad E_i^X = \sum_{s,t}^N d_{is} d_{it} H_{st}^X - \sum_{a<b} Z_a Z_b \frac{R_{ab}^X}{R_{ab}^2},$$

$$(7) \quad E_i^{XY} = \sum_{s,t}^N d_{is} d_{it} H_{st}^{XY} + \\ + 2 \sum_{K=1}^N \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{Kt} H_{st}^X \right) \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{Kt} H_{st}^Y \right) / (E_i - E_K) + \\ + \sum_{a<b} Z_a Z_b \frac{2 R_{ab}^X R_{ab}^Y - R_{ab} R_{ab}^{XY}}{R_{ab}^3};$$

X, Y représentent les coordonnées nucléaires. H_{st}^X et H_{st}^{XY} sont les dérivées premières et secondes des éléments de matrice $\langle \Phi_s | H | \Phi_t \rangle$. Les termes en R_{ab} représentent l'énergie de répulsion nucléaire et ses dérivées. Dans les termes E_i^X, E_i^{XY} les dérivées d_{is}^X, d_{is}^{XY} des coefficients du développement ne figurent pas explicitement. Ces quantités ont été exprimées en fonction des E_i et des H_{st}^X et leur contribution fournit le second terme du deuxième membre de l'équation (7) dit terme de « relaxation électronique » :

$$2 \sum_{K=1}^N \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{Kt} H_{st}^X \right) \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{Kt} H_{st}^Y \right) / (E_i - E_K).$$

Il faut insister sur le fait que les expressions E_i^X et E_i^{XY} sont les dérivées exactes de E_i , aucune approximation n'intervient à ce stade du calcul. Le calcul des constantes de force se ramène donc à l'évaluation de la quantité E_i^{XY} dans l'état fondamental de la molécule. Connaissant les E_i et les coefficients d_{is} , il reste à

calculer les dérivées H_{st}^X , H_{st}^{XY} des éléments de matrice. Les valeurs des E_i^{XY} dépendent du choix des coordonnées nucléaires. Ces coordonnées sont constituées par les $3N - 6$ coordonnées qui repèrent les noyaux dans un système de référence lié à la molécule. Les coordonnées les plus fréquemment utilisées sont les coordonnées internes $R_1, R_2, \dots, R_i, \dots$ ou les coordonnées de symétrie $S_1, S_2, \dots, S_i, \dots$ qui s'en déduisent par transformation linéaire. S , R et U désignant des matrices ligne, colonne et carrée, la transformation linéaire qui relie les deux systèmes de coordonnées s'écrit $S = UR$ et les matrices f et F des constantes de force dans les systèmes de coordonnées internes de valence et de symétrie sont liées par une relation simple : $f = \tilde{U} F U$.

Pour la commodité des calculs nous utiliserons les coordonnées de symétrie ; on les obtient en faisant agir sur les coordonnées internes de valence l'opérateur métrique M_{ij}^Y . Le procédé de construction des coordonnées de symétrie est donc le même que celui employé pour construire les fonctions de base Φ_s . Il est important de remarquer que les représentations irréductibles utilisées doivent être identiques dans les deux cas, de sorte que les opérateurs formés avec les coordonnées S_i agissent sur les Φ_s conformément aux règles d'orthogonalité existant entre représentations irréductibles.

Nous formons avec les coordonnées S_i les opérateurs de dérivation $\partial/\partial S_p$, $\partial^2/\partial S_p \partial S_q$, ... qui s'expriment en fonction des opérateurs de dérivation $\partial/\partial R_i$, $\partial^2/\partial R_i \partial R_j$, ... Les propriétés de symétrie des opérateurs en $\partial/\partial S_p$ dérivent évidemment de celles des S_p . Lorsque ces opérateurs sont formés on peut entreprendre le calcul des dérivées des éléments de matrice H_{st} :

$$H_{st}^{S_p} = \frac{\partial}{\partial S_p} \langle \Phi_s | H | \Phi_t \rangle, \quad H_{st}^{S_p S_q} = \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} \langle \Phi_s | H | \Phi_t \rangle.$$

Comme les fonctions Φ_s sont centrées à l'origine M , elles sont indépendantes des paramètres nucléaires et il en résulte que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S_p} \langle \Phi_s | H | \Phi_t \rangle &= \langle \Phi_s | \left[\frac{\partial H}{\partial S_p} \right] | \Phi_t \rangle, \\ \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} \langle \Phi_s | H | \Phi_t \rangle &= \langle \Phi_s | \left[\frac{\partial^2 H}{\partial S_p \partial S_q} \right] | \Phi_t \rangle; \end{aligned}$$

H étant totalement symétrique, $\partial H/\partial S_p$, $\partial^2 H/\partial S_p \partial S_q$ ont la symétrie des opérateurs $\partial/\partial S_p$, ... Si on connaît la symétrie des fonctions Φ_s , Φ_t on en déduit la symétrie de l'intégrant $\langle \Phi_s | \partial H/\partial S_p | \Phi_t \rangle$, ... Seuls ne sont pas nuls les éléments $H_{st}^{S_p}$, $H_{st}^{S_p S_q}$, dont les intégrants contiennent au moins un terme totalement symétrique. Ces considérations de symétrie permettent d'éliminer un nombre appréciable d'éléments $H_{st}^{S_p}$, $H_{st}^{S_p S_q}$, ... Lorsque l'intégrant est totalement symétrique, il faut procéder à la dérivation des éléments H_{st} . Nous insisterons sur les détails de ce calcul qui constitue une des étapes les plus délicates du travail. Les éléments H_{st} se décomposent en sommes d'intégrales atomiques monocentriques et d'intégrales bicentriques du type

$$\langle \varphi_M \varphi'_M | H_K \rangle = \int \frac{\varphi_M \varphi'_M}{r_K} d\tau.$$

Ces intégrales sont les seuls termes dépendant des coordonnées nucléaires donc les seuls à dériver. Les φ_M sont des orbitales atomiques centrées sur l'atome M, les orbitales du type $P(p_i)$ étant dirigées suivant les trois axes d'un système de référence fixe d'origine M. Mais les intégrales $\langle \varphi_M \varphi'_M | H_K \rangle$ sont calculées dans le système de référence MXYZ dont l'axe Z passe par le proton H_K (fig. 3). Dans

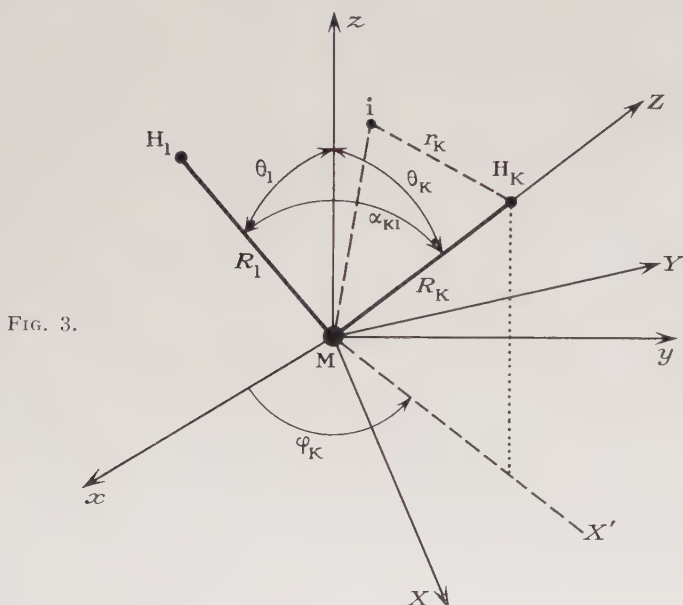


FIG. 3.

ce système les orbitales p se déduisent des orbitales p_i par rotation et les intégrales s'expriment en fonction des intégrales d'attraction nucléaire usuelles évaluées dans le trièdre Mxyz. Le tableau IV donne pour chaque type d'intégrale le schéma des relations.

TABLEAU IV

MXYZ	Mxyz
$\langle S S H_K \rangle$	$\langle s s H_K \rangle$
$\langle S P H_K \rangle$	$\sum_i a_i \langle s p_i H_K \rangle$
$\langle P P H_K \rangle$	$\sum_{i,j} a_i a_j \langle p_i p_j H_K \rangle$

Les a_i dépendent des coefficients de la rotation qui amène Mxyz en MXYZ, c'est-à-dire des angles θ_K , φ_K et les intégrales du trièdre Mxyz de la distance R_K . En définitive les intégrales $\langle \varphi_M \varphi'_M | H_K \rangle$ dépendent des coordonnées polaires des protons. Par contre, les opérateurs de dérivation $\partial/\partial S_p$, ... agissent sur les coordonnées internes R_K et α_{K1} ; il faut donc exprimer les opérateurs $\partial/\partial \alpha_{K1}$ en fonction des opérateurs $\partial/\partial \theta_K$, ... C'est un problème classique, les formules de transformation sont les suivantes :

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha_{K1}} &= \sum_s \frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial \alpha_{K1}} \right), \\ \frac{\partial^2}{\partial \alpha_{K1}^2} &= \sum_{s,t} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \theta_t} \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial \alpha_{K1}} \right) \left(\frac{\partial \theta_t}{\partial \alpha_{K1}} \right) + \sum_s \frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \alpha_{K1}^2} \right), \\ \frac{\partial^2}{\partial \alpha_{K1} \partial \alpha_{mn}} &= \sum_{s,t} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \theta_t} \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial \alpha_{K1}} \right) \left(\frac{\partial \theta_t}{\partial \alpha_{mn}} \right) + \sum_s \frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \alpha_{K1} \partial \alpha_{mn}} \right), \end{aligned} \right.$$

La difficulté réside dans le calcul des coefficients $\partial \theta_s / \partial \alpha_{K1}$, ... Ces calculs se font par l'intermédiaire des relations

$$(9) \quad \cos \alpha_{K1} = \sin \theta_K \sin \theta_1 \cos (\varphi_K - \varphi_1) + \cos \theta_K \cos \theta_1$$

qui lient les coordonnées α_{K1} aux coordonnées polaires θ_K , φ_K , θ_1 , φ_1 .

Dans une molécule MH_n , (9) forme un système de $n(n-1)/2$ équations. En dérivant chaque équation par rapport aux angles α_{ij} , on obtient $n(n-1)/2$ systèmes du type

$$\begin{aligned} -\sin \alpha_{K1} \delta_{K1} \delta_{1j} &= [\cos \theta_K \sin \theta_1 \cos (\varphi_K - \varphi_1) - \sin \theta_K \cos \theta_1] \frac{\partial \theta_K}{\partial \alpha_{ij}} + \\ &+ [\sin \theta_K \cos \theta_1 \cos (\varphi_K - \varphi_1) - \cos \theta_K \sin \theta_1] \frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha_{ij}} - \\ &- [\sin \theta_K \sin \theta_1 \sin (\varphi_K - \varphi_1)] \left(\frac{\partial \varphi_K}{\partial \alpha_{ij}} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial \alpha_{ij}} \right) \end{aligned}$$

et lorsqu'on a fait un choix convenable des variables dans chaque jeu $\{\alpha_{K1}\}$ et $\{\theta_K, \varphi_K\}$, choix qui sera précisé sur chaque cas particulier, il est possible de résoudre par rapport aux $\partial \theta_K / \partial \alpha_{ij}$ et $\partial \varphi_K / \partial \alpha_{ij}$.

3. Application aux molécules OH_2 , NH_3 et CH_4 . — 1. Calcul électronique. —

La géométrie des trois molécules dans la configuration d'équilibre est donnée sur la figure 4 [36] ainsi que les systèmes de référence et les coordonnées internes adoptés. Les molécules OH_2 , NH_3 et CH_4 appartiennent respectivement aux groupes de symétrie C_{2v} , C_{3v} et T_d . Le groupe C_{2v} ne contient pas de représentation dégénérée, le tableau des représentations est confondu avec le tableau des caractères. Les éléments de symétrie du groupe C_{3v} sont les suivants : 1 axe ternaire C_3 , confondu avec l'axe Nz (fig. 4) ; 3 plans de symétrie σ_1 , σ_2 et σ_3 passant par les atomes 1, 2 et 3. Le groupe C_{3v} contient une représentation doublement dégénérée E , dont les matrices de représentation sont obtenues en prenant pour base les coordonnées x et y . Les tableaux V et VI donnent les représentations irréductibles des groupes C_{2v} et C_{3v} . Chaque ligne contient les éléments Γ_{ij} des matrices associées aux diverses représentations. Le groupe T_d contient 16 éléments de symétrie qui engendrent 24 opérations de symétrie. Il y a 3 axes $C_2(i)$ confondus avec les

TABLEAU V. — OH_2

	A_1	A_2	B_1	B_2
E	1	1	1	1
C_2	1	1	-1	-1
$\sigma_1(xz)$	1	-1	1	-1
$\sigma_2(yz)$	1	-1	-1	1

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

TABLEAU VI. — NH_3

	A_1	A_2	E			
			Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{21}	Γ_{22}
E	1	1	1	0	0	1
C_3^1	1	1	$-1/2$	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	$-1/2$
C_3^2	1	1	$-1/2$	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-1/2$
σ_1	1	-1	-1	0	0	1
σ_2	1	-1	$1/2$	$-\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	$-1/2$
σ_3	1	-1	$1/2$	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	$-1/2$

axes du trièdre de référence, 4 axes ternaires $C_3(i)$ dirigés suivant les liaisons CH, 6 plans de symétrie $\sigma(i)$ qui sont les plans diagonaux du cube dans lequel est inscrit le tétraèdre et enfin 3 axes $S_4(i)$ qui coïncident avec les axes C_2 .

Dans tous les cas les rotations se font suivant le sens direct déterminé par la règle d'Ampère, les axes C_2 et S_4 étant orientés dans le sens des axes Nx , Ny , Nz et les axes C_3 dans la direction de C vers H. Ce groupe contient une représentation doublement dégénérée de type E et deux représentations triplement dégénérées F_1 et F_2 . Ces représentations sont déduites des propriétés de transformation des coordonnées de translation et de rotation, elles sont groupées dans le tableau VII.

Pour faire agir les opérateurs métriques M_{ij}^{γ} sur les fonctions

$$D = N | \varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \dots \varphi_i \alpha \varphi_i \beta \dots |$$

TABLEAU VIII

		OH_2	NH_3	CH_4
$n = 1, 2, 3$	ns	A_1	A_1	A_1
	np_z	A_1	A_1	
$n = 2, 3$	np_x	B_1	E	F_2
	np_y	B_2		

il est nécessaire de connaître également les propriétés de symétrie des fonctions atomiques de base φ_i (tableau VIII).

Connaissant les matrices des représentations et les propriétés de symétrie des fonctions φ_i on construit les fonctions Φ_s qui forment la base sur laquelle on développe la fonction d'onde moléculaire. Ces bases sont données pour chaque cas dans le tableau IX.

Il reste à préciser le choix des charges effectives ζ_i . Pour OH_2 et NH_3 les valeurs de ζ_{1s} , ζ_{2s} et ζ_{2p} sont empruntées au travail de Banyard & March [37]. Les auteurs ont déterminé les ζ par minimisation de l'énergie calculée à l'aide

TABLEAU VII

			E				F ₁									F ₂								
Λ_1	Λ_2	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{21}	Γ_{22}	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{13}	Γ_{21}	Γ_{22}	Γ_{23}	Γ_{31}	Γ_{32}	Γ_{33}	Γ_{11}	Γ_{12}	Γ_{13}	Γ_{21}	Γ_{22}	Γ_{23}	Γ_{31}	Γ_{32}	Γ_{33}	
E	1	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0	0	1	
C ₃ ¹ (1)	1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	-1/2	0	0	1	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	
C ₃ ² (1)	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	-1/2	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	
C ₃ ¹ (2)	1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	-1/2	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	-1	0	0	-1	0	
C ₃ ² (2)	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	-1/2	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	
C ₃ ¹ (3)	1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	-1/2	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	-1	0	
C ₃ ² (3)	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	-1/2	0	-1	0	0	0	1	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	-1	-1	0	
C ₃ ¹ (4)	1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$	-1/2	0	0	-1	1	0	0	0	-1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	1	0	
C ₃ ² (4)	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	-1/2	0	1	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	-1	0	0	
C ₂ (1)	1	1	0	0	1	-1	0	0	0	1	0	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0	0	0	-1	
C ₂ (2)	1	1	0	0	1	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	
C ₂ (3)	1	1	0	0	1	1	0	0	0	-1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	0	0	-1	

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

$\sigma(1)$	1	1	1/2	$\sqrt{3}/2$	$1/2 - 1$	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0
$\sigma(2)$	1	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$1/2 - 1$	0	0	0	0	-1	0	-1	0	1	0	0	-1	0	0
$\sigma(3)$	1	-1	1	0	-1	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	0	1	0	0
$\sigma(4)$	1	-1	1	0	-1	0	0	1	0	-1	0	1	0	0	0	-1	0	1	0
$\sigma(5)$	1	-1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$	0	1	0	1	0	0	0	-1	0	1	0	1	0	0
$\sigma(6)$	1	-1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$	0	-1	0	-1	0	0	0	-1	0	-1	0	-1	0	1
$S_4^1(1)$	1	-1	1	0	-1	0	0	-1	0	1	0	1	0	0	0	1	0	-1	0
$S_4^3(1)$	1	-1	1	0	-1	0	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	0	1	0
$S_4^1(2)$	1	-1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$	0	-1	0	1	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1
$S_4^3(2)$	1	-1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	$1/2$	0	1	0	-1	0	0	1	0	1	0	-1	0	0	-1
$S_4^1(3)$	1	1	1/2	$\sqrt{3}/2$	$1/2$	1	0	0	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	0
$S_4^3(3)$	1	-1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	$1/2$	1	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	0	0	1	0

TABLEAU IX

OH ₂		NH ₃		CH ₄	
Φ_0	D_0	D_0		D_0	A ₁
Φ_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - \bar{D}_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - \bar{D}_1)$		$\frac{1}{\sqrt{6}}(D_2 + D_7 + D_{12} - \bar{D}_2 - \bar{D}_7 - \bar{D}_{12})$	
Φ_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 - \bar{D}_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 - \bar{D}_2)$	A ₁	$\frac{1}{2}(D_2 - D_{12} - \bar{D}_2 + \bar{D}_{12})$	
Φ_3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_7 - \bar{D}_7)$	$\frac{1}{2}(D_7 + D_{12} - \bar{D}_7 - \bar{D}_{12})$		$\frac{1}{\sqrt{12}}(D_2 - 2D_7 + D_{12} - \bar{D}_2 + 2\bar{D}_7 - \bar{D}_{12})$	E
Φ_4	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{12} - \bar{D}_{12})$	$\frac{1}{2}(D_8 - D_{11} - \bar{D}_8 + \bar{D}_{11})$	A ₂	$\frac{1}{2}(D_8 - D_{11} - \bar{D}_8 + D_{11})$	
Φ_5	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - \bar{D}_3)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - \bar{D}_3)$		$\frac{1}{2}(D_4 - D_{10} - \bar{D}_4 + \bar{D}_{10})$	F ₁
Φ_6	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_5 - \bar{D}_5)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_5 - \bar{D}_5)$	B ₁	$\frac{1}{2}(D_5 - D_6 - \bar{D}_5 + \bar{D}_6)$	
Φ_7	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_6 - \bar{D}_6)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_6 - \bar{D}_6)$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - \bar{D}_1)$	

Φ_8	B_2	E	F_2
$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_4 - \bar{D}_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 + D_{11} - \bar{D}_3 - \bar{D}_{11})$	$\frac{1}{2}(D_5 - \bar{D}_5)$	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_9 - \bar{D}_9)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_4 - \bar{D}_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_9 - \bar{D}_9)$	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{10} - \bar{D}_{10})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_9 - \bar{D}_9)$	$\frac{1}{2}(D_8 + D_{11} - \bar{D}_8 - \bar{D}_{11})$	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_8 - \bar{D}_8)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{10} - \bar{D}_{10})$	$\frac{1}{2}(D_4 + D_{10} - \bar{D}_4 - \bar{D}_{10})$	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{11} - \bar{D}_{11})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{12} - \bar{D}_{12})$	$\frac{1}{2}(D_3 + D_6 - \bar{D}_3 - \bar{D}_6)$	

d'une fonction d'onde mono-centrique du type déterminant de Slater associé à une configuration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$. Pour les couches 3s et 3p nous avons adopté, pour les deux molécules, une même valeur (0,62) proche de la valeur donnée par les règles de Slater (0,68) appliquées à l'atome de néon. Les ζ_{1s} , ζ_{2s} et ζ_{2p} de CH_4 sont tirés d'un calcul de Saturno & Parr [17]; ces valeurs sont obtenues par minimisation de l'énergie calculée à l'aide d'une fonction du type atome unitaire. Nous avons déterminé le coefficient ζ_{3s} par le même procédé en utilisant notre fonction d'onde (tableau X). On a consigné dans le tableau XI les fonctions d'onde des états fondamentaux, ainsi que les énergies totales comparées aux valeurs expérimentales.

2. *Dérivation.* — Cette partie sera consacrée à l'étude des problèmes suivants :

a) transformation des coordonnées internes en coordonnées de symétrie et écriture des fonctions potentielles dans les deux systèmes de coordonnées ;

b) transformation des opérateurs de dérivation.

Nous donnerons d'abord les résultats concernant les molécules OH_2 et NH_3 . En raison des difficultés liées à la surabondance des coordonnées dans la molécule CH_4 , ce cas sera discuté à part.

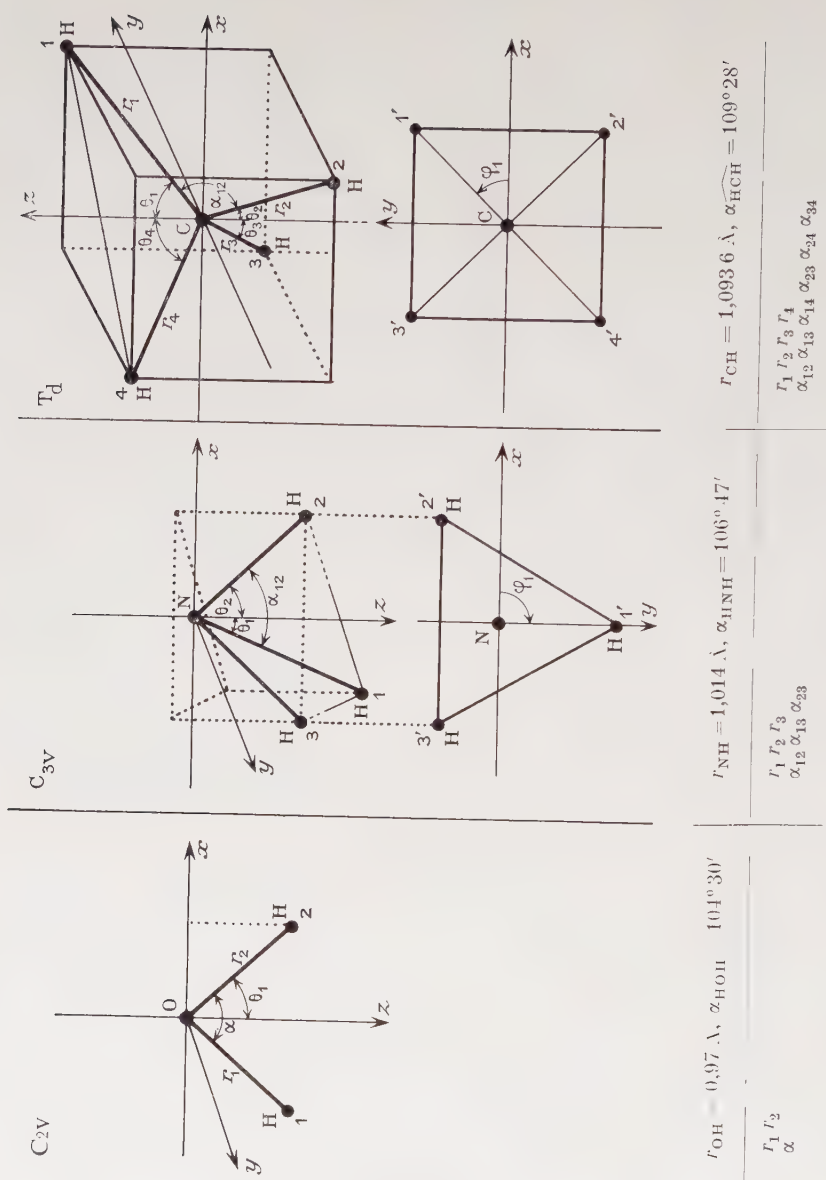


FIG. 4.

TABLEAU X

	ζ_{1s}	ζ_{2s}	ζ_{2p}	$\zeta_{3s,p}$
OH_2	7,67	2,63	1,885	0,62
NH_3	6,715	2,15	1,53	0,62
CH_4	5,688 2	1,466 7	1,261 7	0,70

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

TABLEAU XI

		Energie totale (en u.a.)	
		théorique	exp.
OH ₂	$\Psi_0^{A_1} = 0,833\ 26\ \Phi_0 + 0,187\ 51\ \Phi_1 + 0,294\ 65\ \Phi_2 +$ $+ 0,218\ 11\ \Phi_3 + 0,368\ 95\ \Phi_4$	— 75,055	— 76,46
NH ₃	$\Psi_0^{A_1} = 0,861\ 26\ \Phi_0 + 0,271\ 92\ \Phi_1 + 0,374\ 96\ \Phi_2 +$ $+ 0,209\ 04\ \Phi_3$	— 55,333	— 56,564
CH ₄	$\Psi_0^{A_1} = 0,995\ 35\ \Phi_0 + 0,096\ 30\ \Phi_1$	— 39,430	— 40,522

A) OH₂, NH₃. — a) Les jeux de coordonnées de symétrie utilisés dans ces deux cas sont donnés dans le tableau XII. Le tableau XIII contient les expressions des fonctions énergies potentielles harmoniques dans les deux systèmes de coordonnées.

TABLEAU XIII

OH ₂	$2\ V = K_{RR} (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + 2\ K'_{RR} \Delta r_1 \Delta r_2 + K_{\beta\beta} \Delta\beta^2 + 2\ K_{R\beta} \Delta\beta (\Delta r_1 + \Delta r_2)$ $2\ V = K^{S_1 S_1} S_1^2 + K^{S_2 S_2} S_2^2 + 2\ K^{S_1 S_2} S_1 S_2 + K^{S_3 S_3} S_3^2$
NH ₃	$2\ V = K_{RR} \sum \Delta r_i^2 + 2\ K'_{RR} \sum \Delta r_i \Delta r_j + K_{\beta\beta} \sum (\Delta\beta_{ij}^2) + 2\ K'_{\beta\beta} \sum \Delta\beta_{ij} \Delta\beta_{jk} +$ $+ 2\ K_{R\beta} \sum \Delta r_i \Delta\beta_{ij} + 2\ K'_{R\beta} \sum \Delta r_i \Delta\beta_{jk}$ $2\ V = K^{S_1 S_1} S_1^2 + K^{S_2 S_2} S_2^2 + K^{S_3 S_3} (S_{3a}^2 + S_{3b}^2) + K^{S_4 S_4} (S_{4a}^2 + S_{4b}^2) +$ $+ 2\ K^{S_1 S_2} S_1 S_2 + 2\ K^{S_3 S_4} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b})$

Pour des raisons d'homogénéité, on a posé $\Delta\beta_{ij} = l\ \Delta\alpha_{ij}$, où l est la distance d'équilibre des liaisons MH.

b) On a vu que le problème de la transformation des opérateurs de dérivation est lié à celui du passage des coordonnées internes α_{ij} aux coordonnées polaires angulaires θ_i , φ_j . Dans le cas OH₂, cette transformation est immédiate, elle se réduit à $\alpha = 2\ \theta$.

Pour NH₃ le problème est plus complexe, nous avons trois relations

$$(10) \quad \begin{cases} \cos \alpha_{12} = \sin \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) + \cos \theta_1 \cos \theta_2, \\ \cos \alpha_{13} = \sin \theta_1 \cos \theta_3 \cos (\varphi_1 - \varphi_3) + \cos \theta_1 \cos \theta_3, \\ \cos \alpha_{23} = \sin \theta_2 \cos \theta_3 \cos (\varphi_2 - \varphi_3) + \cos \theta_2 \cos \theta_3, \end{cases}$$

qui lient les trois variables α_{12} , α_{13} , α_{23} aux variables θ_1 , θ_2 , θ_3 , φ_1 , φ_2 , φ_3 . On peut montrer que le jeu des trois variables α_{ij} est complètement déterminé par les trois variables θ_1 , θ_2 , θ_3 (le jacobien de la transformation n'est pas nul); on peut alors prendre pour les φ des valeurs fixes arbitraires, nous avons choisi les valeurs de l'état d'équilibre : $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = 240^\circ$; le système (10) s'écrit donc :

TABLEAU XII

OH ₂	NH ₃	CH ₄	
$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2)$	A_1	A_1	$S_1 = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$
$S_2 = \Delta\beta$	A_1	A_1	$S'_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta\beta_{12} + \Delta\beta_{13} + \Delta\beta_{14} + \Delta\beta_{23} + \Delta\beta_{24} + \Delta\beta_{34})$
$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$	B_1	E	$S_{2a} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\Delta\beta_{12} - \Delta\beta_{13} - \Delta\beta_{14} - \Delta\beta_{23} - \Delta\beta_{24} + 2\Delta\beta_{34})$
		E	$S_{2b} = \frac{1}{2}(\Delta\beta_{13} - \Delta\beta_{23} + \Delta\beta_{24} - \Delta\beta_{14})$
		F_2	$S_{3a} = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_4 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$
		F_2	$S_{3b} = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)$
		F_2	$S_{3c} = \frac{1}{2}(\Delta r_1 + \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_2)$
		F_2	$S_{4a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\beta_{14} - \Delta\beta_{23})$
		F_2	$S_{4b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\beta_{12} - \Delta\beta_{34})$
		F_2	$S_{4c} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\beta_{13} - \Delta\beta_{24})$

$$(11) \quad \begin{cases} \cos \alpha_{12} = \frac{3}{4} \cos (\theta_1 + \theta_2) + \frac{1}{4} \cos (\theta_1 - \theta_2), \\ \cos \alpha_{13} = \frac{3}{4} \cos (\theta_1 + \theta_3) + \frac{1}{4} \cos (\theta_1 - \theta_3), \\ \cos \alpha_{23} = \frac{3}{4} \cos (\theta_2 + \theta_3) + \frac{1}{4} \cos (\theta_2 - \theta_3). \end{cases}$$

De ce système on peut à nouveau tirer trois autres systèmes en dérivant chacune des équations du système ci-dessus par rapport à l'une des variables α_{12} , α_{13} ou α_{23} . La dérivation en α_{12} donne :

$$(12) \quad \begin{cases} \sin \alpha_{12} = \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_1 + \theta_2) + \frac{1}{4} \sin (\theta_1 - \theta_2) \right] \frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha_{12}} + \\ \quad + \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_1 + \theta_2) - \frac{1}{4} \sin (\theta_1 - \theta_2) \right] \frac{\partial \theta_2}{\partial \alpha_{12}}, \\ 0 = \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_1 + \theta_3) + \frac{1}{4} \sin (\theta_1 - \theta_3) \right] \frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha_{12}} + \\ \quad + \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_1 + \theta_3) - \frac{1}{4} \sin (\theta_1 - \theta_3) \right] \frac{\partial \theta_3}{\partial \alpha_{12}}, \\ 0 = \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_2 + \theta_3) + \frac{1}{4} \sin (\theta_2 - \theta_3) \right] \frac{\partial \theta_2}{\partial \alpha_{12}} + \\ \quad + \left[\frac{3}{4} \sin (\theta_2 + \theta_3) - \frac{1}{4} \sin (\theta_2 - \theta_3) \right] \frac{\partial \theta_3}{\partial \alpha_{12}}. \end{cases}$$

On en tire les quantités $\partial \theta_i / \partial \alpha_{12}$ et les deux autres systèmes donnent $\partial \theta_i / \partial \alpha_{13}$, $\partial \theta_i / \partial \alpha_{23}$ ($i = 1, 2, 3$) en fonction des valeurs des α et θ à l'équilibre.

Les formules (8) permettent d'expliciter immédiatement les opérateurs de dérivation. On obtient le système de solutions :

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \alpha_{12}} = \frac{W}{3 U V} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{\partial}{\partial \theta_3} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} = \frac{W}{3 U V} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} = \frac{W}{3 U V} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} \right). \end{cases}$$

Les termes du second ordre $\partial^2 \theta_i / \partial \alpha_{12}^2$, ... sont les solutions des systèmes (12) dérivés une nouvelle fois par rapport à α_{12} , α_{13} et α_{23} . On obtient ainsi 6 groupes d'équations d'où l'on tire les 18 quantités $\partial^2 \theta_i / \partial \alpha_{12}^2$, ..., $\partial^2 \theta_i / \partial \alpha_{12} \partial \alpha_{13}$, ... On donne ci-dessous un exemple d'opérateur ainsi formé :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_{12}^2} = & \frac{W^2}{9 U^2 V^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_3^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} - 2 \frac{\partial^2}{\partial \theta_1 \partial \theta_3} - 2 \frac{\partial^2}{\partial \theta_2 \partial \theta_3} \right) + \\ & + \frac{3 U^2 V^2 Z + W^2 (U^2 - V^2)}{9 U^3 V^3} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} + \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{\partial}{\partial \theta_3} \right) - \frac{2 W^2}{27 U^3 V^3} \frac{\partial}{\partial \theta_3}, \end{aligned}$$

expression dans laquelle $U = \sin \theta$, $V = \cos \theta$, $W = \sin \alpha$ et $Z = \cos \alpha$.

B) CH_4 . — Pour des raisons de commodité de calcul on a utilisé deux méthodes différentes pour évaluer les contributions nucléaire et électronique des constantes de force ($K = K_{\text{Nuc}}^{S_i S_j} + K_{\text{elect}}^{S_i S_j}$). Dans le premier cas on utilise les 10 coordonnées internes Δr_i et $\Delta \alpha_{ij}$, où les $\Delta \alpha_{ij}$ sont liées par une relation, et on discute le problème de la surabondance des coordonnées. Dans le second cas il est possible d'exprimer l'énergie électronique $E_i = \sum_{s,t} d_{st} H_{st}$ en fonction d'un jeu de 9 coordonnées polaires indépendantes, on donne alors le procédé de construction des opérateurs de dérivation par rapport à ces nouvelles variables.

a) *Contribution nucléaire.* — Le traitement des problèmes vibrationnels comportant des coordonnées surabondantes fait encore l'objet de discussions [38 à 43]. On trouvera exposé dans les articles de Gold, Dowling & Meister [40] et de Crawford & Overend [43] les positions actuellement en présence sur cette question. Rappelons qu'il y a dans le méthane $3N - 6 = 9$ degrés de liberté (ou vibrations fondamentales) et que l'on dispose pour décrire la molécule de 10 coordonnées de valence $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{24}, \Delta \alpha_{34}$; il y a donc une coordonnée surabondante. Il existe, en effet, entre les six angles instantanés α_{ij} une relation $R(\alpha_{ij})$ qui s'écrit [39]

$$R(\alpha_{ij}) = 1 - \begin{vmatrix} \cos \alpha_{14} & \cos \alpha_{24} & \cos \alpha_{34} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{12} & 1 & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos \alpha_{14} \\ \cos \alpha_{24} \\ \cos \alpha_{34} \end{vmatrix} = 0.$$

Pour obtenir la relation liant les coordonnées de valence $\Delta \alpha_{ij}$ ($\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \Delta \alpha_{ij}$, α_{ij}^0 étant la valeur de l'angle à l'équilibre), on développe $R(\alpha_{ij})$ en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre. Développée jusqu'au second ordre $R(\Delta \alpha_{ij})$ s'écrit, à une constante multiplicative près,

$$R(\Delta \alpha_{ij}) = \sum_{i < j} \Delta \alpha_{ij} + \frac{3\sqrt{2}}{8} \sum_{i < j} (\Delta \alpha_{ij})^2 + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i \neq j \neq k} (\Delta \alpha_{ij}) (\Delta \alpha_{ik}) = 0$$

ou, en coordonnées de symétrie (voir tableau XII),

$$R(S_i) = \frac{\sqrt{6}}{l} S'_1 + \frac{11\sqrt{2}}{8l^2} S'^2_1 - \frac{\sqrt{2}}{8l^2} (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + \frac{3\sqrt{2}}{8l^2} (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2) = 0.$$

Considérons maintenant la fonction potentielle V dépendant des 10 coordonnées internes de valence (ou des coordonnées de symétrie); elle prend successivement la forme

$$2V = K_r^N \sum \Delta r + K_\beta^N \sum \Delta \beta + K_{RR}^N \sum \Delta r_m^2 + 2 K_{RR}^N \sum \Delta r_m \Delta r_n + \\ + K_{\beta\beta}^N \sum (\Delta \beta_{ij})^2 + 2 K_{\beta\beta}^N \sum \Delta \beta_{ij} \Delta \beta_{ik} + 2 K_{\beta\beta}^N \sum \Delta \beta_{ij} \Delta \beta_{kl} + \\ + 2 K_{R\beta}^N \sum \Delta r_i \Delta \beta_{ij} + 2 K_{R\beta}^N \sum \Delta r_i \Delta \beta_{jk}$$

et

$$2V = 2 K_N^{S_1} S_1 + 2 K_N^{S'_1} S'_1 + K_N^{S_1 S_1} S_1^2 + K_N^{S'_1 S'_1} S'^2_1 + 2 K_N^{S_1 S'_1} S_1 S'_1 + \\ + K_N^{S_3 S_3} (S_{3a}^2 + S_{3b}^2 + S_{3c}^2) + K_N^{S_3 S_3} (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + \\ + K_N^{S_4 S_4} (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2) + 2 K_N^{S_3 S_4} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b} + S_{3c} S_{4c}).$$

La fonction V , ne dépendant que de 9 variables indépendantes, s'obtient en éliminant une des variables entre V et $R = 0$. Cependant si V est unique il n'en est

pas de même de V , car l'élimination entre $R = 0$ et toute fonction de la forme $V_\lambda = V(S_i) + \lambda(S_i) R(S_i)$, où $\lambda(S_i)$ est une fonction analytique arbitraire, donnera la même fonction V . Il y a dans l'espace à 10 dimensions une infinité de fonctions à partir desquelles on peut obtenir la fonction $\bar{V}$. On peut construire la fonction $\bar{V}$ en partant d'une famille particulière de fonctions V_λ , par exemple nous prendrons les fonctions qui admettent un minimum au point d'équilibre expérimental. En ce point les trois fonctions s'écrivent, en groupant les termes de même ordre,

$$V(S_i) = V_0 + V_1(S_i) + V_2(S_i), \quad R(S_i) = R_0 + R_1(S_i) + R_2(S_i), \\ \lambda(S_i) = \lambda_0 + \lambda_1(S_i) + \lambda_2(S_i);$$

V_0 est une constante arbitraire que l'on peut choisir égale à 0 et R_0 est nulle par définition, d'où

$$V_\lambda = V_1 + \lambda_0 R_1 + V_2 + \lambda_0 R_2 + \lambda_1 R_1.$$

Les conditions d'extrema sont les suivantes :

$$(\partial V / \partial S_i)_0 + \lambda_0 (\partial R / \partial S_i)_0 = 0, \quad R = 0,$$

équations qui déterminent le multiplicateur de Lagrange λ_0 . Il reste

$$(14) \quad V_\lambda = V_2 + \lambda_0 R_2 + \lambda_1 R_1.$$

On est ramené à éliminer une variable entre V_λ et $R_1 = 0$. Or $R_1 = S'_1$, on retrouve donc la condition usuelle $S'_1 = 0$. On remarquera que, d'après (14), les dérivées $\partial^2 V_\lambda / \partial S_i'^2$ dépendent de la fonction arbitraire $\lambda_1(S_i)$ alors que les dérivées par rapport aux autres variables n'en dépendent pas ; ceci montre que les constantes de force associées à la coordonnée S'_1 sont complètement arbitraires.

La fonction $\bar{V}$ s'écrit donc, en définitive,

$$2 \bar{V} = E_N^{S_1 S_1} S_1^2 + E_N^{S_2 S_3} (S_{3a}^2 + S_{3b}^2 + S_{3c}^2) + \left(E_N^{S_2 S_2} - \frac{\sqrt{2}}{4 l^2} \lambda_0 \right) (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + \\ + \left(E_N^{S_4 S_4} + \frac{3 \sqrt{2}}{4 l^2} \lambda_0 \right) (S_{4a}^2 + S_{4b}^2 + S_{4c}^2) + 2 E_N^{S_3 S_4} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b} + S_{3c} S_{4c}).$$

D'après les relations de passage entre les coordonnées internes et les coordonnées de symétrie, les coefficients de cette fonction sont reliés aux sept constantes de la fonction V par les formules

$$K_{RR}^N + 3 K_{RR}'^N = E_N^{S_1 S_1} = K_N^{S_1 S_1}, \\ K_{RR}^N - K_{RR}'^N = E_N^{S_2 S_3} = K_N^{S_2 S_3}, \\ K_{\beta\beta}^N - 2 K_{\beta\beta}'^N + K_{\beta\beta}''^N = E_N^{S_2 S_2} - \frac{\sqrt{2}}{4 l^2} \lambda_0 = K_N^{S_2 S_2}, \\ K_{\beta\beta}^N - K_{\beta\beta}''^N = E_N^{S_4 S_4} + \frac{3 \sqrt{2}}{4 l^2} \lambda_0 = K_N^{S_4 S_4}, \\ \sqrt{2} (K_{R\beta}^N - K_{R\beta}'^N) = E_N^{S_2 S_4} = K_N^{S_2 S_4},$$

auxquelles il convient d'ajouter les deux relations

$$K_{\beta\beta}^N + 4 K_{\beta\beta}'^N + K_{\beta\beta}''^N = E_N^{S_1' S_1'} + \frac{11 \sqrt{2}}{4 l^2} \lambda_0 = K_N^{S_1' S_1'}, \\ \sqrt{6} (K_{R\beta}^N + K_{R\beta}'^N) = E_N^{S_1 S_1'} = K_N^{S_1 S_1'}.$$

Mais comme $E_N^{S_i S_i'}$ et $E_N^{S_j S_j'}$ sont indéterminées, ces relations sont inutilisables. Remarquons que si $E_N^{S_i S_i'}$ et $E_N^{S_j S_j'}$ avaient des valeurs déterminées, 0 par exemple, la fonction V_λ serait à son tour univoquement déterminée, en contradiction avec l'existence d'une infinité de telles fonctions. Contrairement à ce qui a été quelquefois prétendu [41], de telles contraintes sont entièrement arbitraires et ne peuvent donner aucune information nouvelle sur le champ de forces moléculaire.

b) *Contribution électronique.* — Dans le cas du méthane les équations qui relient les α_{ij} aux coordonnées polaires θ_i , φ_i sont au nombre de 6 :

$$\cos \alpha_{ij} = \sin \theta_i \sin \theta_j \cos (\varphi_i - \varphi_j) + \cos \theta_i \cos \theta_j \quad (i < j, j = 1, 2, 3, 4).$$

Dans un tel système on a, d'une part 6 variables α_{ij} dont 5 seulement sont indépendantes et de l'autre les 8 angles θ_1 , φ_1 , θ_2 , φ_2 , θ_3 , φ_3 , θ_4 , φ_4 . Si nous utilisons 6 variables de chaque groupe, l'une des équations est conséquence des autres et le jacobien d'une telle transformation est nul. Nous ne pourrions résoudre ces systèmes que si nous utilisons de part et d'autre des jeux de variables indépendantes. Les deux groupes de variables que nous avons utilisés sont les suivants : 5 variables α_{ij} choisies arbitrairement parmi les 6 α_{ij} et 5 angles θ et φ choisis de la façon suivante (fig. 5) : θ_1 et θ_4 sont dans un plan P_1 fixe, θ_2 et θ_3 dans un plan P_2

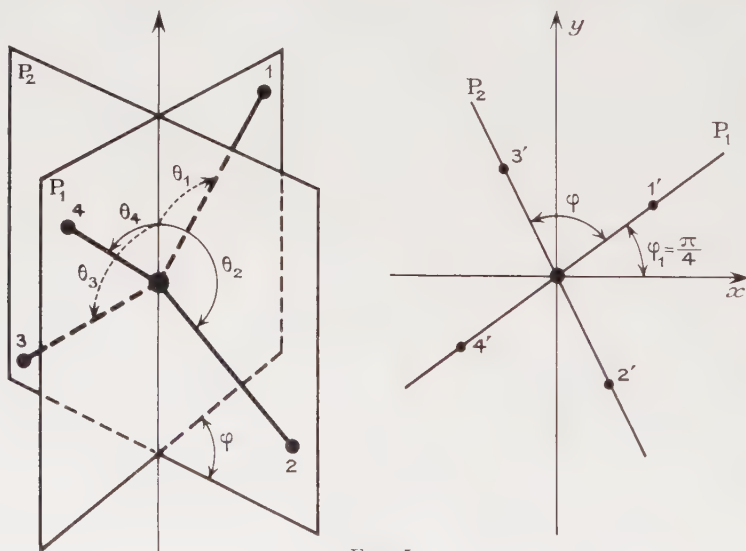


FIG. 5.

mobile et faisant avec le plan P_1 un angle φ . La position du plan P_1 dans le trièdre $Mxyz$ est déterminée par les positions d'équilibre des liaisons CH ; les 4 angles φ_1 , φ_2 , φ_3 , φ_4 sont donnés par les relations

$$\varphi_1 = \pi/4, \quad \varphi_2 = \varphi + (5\pi/4), \quad \varphi_3 = \varphi + (\pi/4), \quad \varphi_4 = 5\pi/4.$$

Considérons le système obtenu avec le jeu α_{13} , α_{14} , α_{23} , α_{24} , α_{34} ; en dérivant successivement par rapport à α_{13} , α_{14} , α_{23} , α_{24} et α_{34} on obtient cinq systèmes ; le premier (dérivation en α_{13}) s'écrit

$$\begin{aligned}
 -\sin \alpha_{13} &= -(\cos \theta_1 \sin \theta_3 \cos \varphi - \sin \theta_1 \cos \theta_3) \frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha_{13}} - \\
 &\quad -(\sin \theta_1 \cos \theta_3 \cos \varphi + \cos \theta_1 \sin \theta_3) \frac{\partial \theta_3}{\partial \alpha_{13}} + \sin \theta_1 \sin \theta_3 \sin \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_{13}}, \\
 0 &= \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial \alpha_{13}} + \frac{\partial \theta_4}{\partial \alpha_{13}} \right) \sin (\theta_1 + \theta_4), \quad 0 = \left(\frac{\partial \theta_2}{\partial \alpha_{13}} + \frac{\partial \theta_3}{\partial \alpha_{13}} \right) \sin (\theta_2 + \theta_3), \\
 0 &= (\cos \theta_2 \sin \theta_4 \cos \varphi - \sin \theta_2 \cos \theta_4) \frac{\partial \theta_2}{\partial \alpha_{13}} + \\
 &\quad + (\sin \theta_2 \cos \theta_4 \cos \varphi - \cos \theta_2 \sin \theta_4) \frac{\partial \theta_4}{\partial \alpha_{13}} - \sin \theta_2 \sin \theta_4 \sin \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_{13}}, \\
 0 &= (\cos \theta_3 \sin \theta_4 \cos \varphi - \sin \theta_3 \cos \theta_4) \frac{\partial \theta_3}{\partial \alpha_{13}} + \\
 &\quad + (\sin \theta_3 \cos \theta_4 \cos \varphi - \cos \theta_3 \sin \theta_4) \frac{\partial \theta_4}{\partial \alpha_{13}} - \sin \theta_3 \sin \theta_4 \sin \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_{13}}.
 \end{aligned}$$

On en tire facilement les coefficients $\partial \theta_i / \partial \alpha_{13}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) et $\partial \varphi / \partial \alpha_{13}$ que l'on utilise pour former les opérateurs suivants :

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} = \frac{A}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{14}} = \frac{A}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_3} + \frac{1}{2 \operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} = \frac{A}{2} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta_4} + \frac{1}{2 \operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{24}} = \frac{A}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_4} + \frac{1}{\operatorname{tg} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_{34}} = \frac{A}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} + \frac{\partial}{\partial \theta_3} - \frac{\partial}{\partial \theta_4} \right), \end{cases}$$

où $A = \sin \alpha / \sin \theta \cos \theta$. Il reste à former les opérateurs de dérivation compatibles avec la condition $S'_1 = 0$. A partir du système

$$\begin{aligned}
 S'_1 &= \frac{l}{\sqrt{6}} (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34}) = 0, \\
 S_{2a} &= \frac{l}{2\sqrt{3}} (2\alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha_{23} - \alpha_{24} + 2\alpha_{34}), \\
 S_{2b} &= \frac{l}{\sqrt{2}} (\alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha_{23} + \alpha_{24}), \\
 S_{4a} &= \frac{l}{\sqrt{2}} (\alpha_{14} - \alpha_{23}), \\
 S_{4b} &= \frac{l}{\sqrt{2}} (\alpha_{12} - \alpha_{34}), \\
 S_{4c} &= \frac{l}{\sqrt{2}} (\alpha_{13} - \alpha_{24}),
 \end{aligned}$$

en éliminant α_{12} on obtient les opérateurs

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial S_{2a}} &= -\frac{\sqrt{3}}{6l} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} + \frac{\partial}{\partial \alpha_{14}} + \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} + \frac{\partial}{\partial \alpha_{24}} - 2 \frac{\partial}{\partial \alpha_{34}} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{2b}} &= \frac{1}{2l} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} - \frac{\partial}{\partial \alpha_{14}} - \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} + \frac{\partial}{\partial \alpha_{24}} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{4a}} &= \frac{1}{l\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_{14}} - \frac{\partial}{\partial \alpha_{23}} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{4b}} &= -\frac{1}{l\sqrt{2}} \frac{\partial}{\partial \alpha_{34}}, \\ \frac{\partial}{\partial S_{4c}} &= \frac{1}{l\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha_{13}} - \frac{\partial}{\partial \alpha_{24}} \right)\end{aligned}$$

et, en remplaçant les opérateurs $\partial/\partial\alpha_{ij}$ par les expressions (15), on trouve finalement les opérateurs en $\partial/\partial\theta_i$ et $\partial/\partial\varphi$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial S_{2a}} &= \frac{A}{8\sqrt{3}l} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta_1} + \frac{\partial}{\partial\theta_2} + \frac{\partial}{\partial\theta_3} - \frac{\partial}{\partial\theta_4} - \frac{6}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{2b}} &= \frac{A}{8l} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta_1} + \frac{\partial}{\partial\theta_2} + \frac{\partial}{\partial\theta_3} - \frac{\partial}{\partial\theta_4} + \frac{2}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{4a}} &= \frac{A}{4\sqrt{2}l} \left(\frac{\partial}{\partial\theta_1} + \frac{\partial}{\partial\theta_2} + \frac{\partial}{\partial\theta_3} + \frac{\partial}{\partial\theta_4} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{4b}} &= \frac{A}{2\sqrt{2}l} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta_1} + \frac{\partial}{\partial\theta_2} - \frac{\partial}{\partial\theta_3} + \frac{\partial}{\partial\theta_4} \right), \\ \frac{\partial}{\partial S_{4c}} &= \frac{A}{2\sqrt{2}l} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta_1} - \frac{\partial}{\partial\theta_2} + \frac{\partial}{\partial\theta_3} + \frac{\partial}{\partial\theta_4} \right).\end{aligned}$$

Les résultats sont les mêmes si on procède par élimination des autres α_{ij} bien que les opérateurs intermédiaires en $\partial/\partial\alpha_{ij}$ soient formellement différents.

4. Résultats. — *1. Comparaison aux valeurs expérimentales.* — Les résultats sont groupés dans les tableaux XIV et XV. Le tableau XIV contient les valeurs exprimées dans le système des coordonnées de symétrie et le tableau XV celles des coordonnées internes de valence. Pour OH_2 , nous avons donné les résultats expérimentaux cités par Coulson, Duchesne & Manneback [44]; ils ont été confirmés ultérieurement par d'autres auteurs et paraissent incontestables. Pour NH_3 , les déterminations expérimentales sont plus délicates et prêtent plus à discussion. Même dans les cas où les calculs sont les plus précis, correction d'anharmonicité sur les fréquences observées, utilisation des fréquences des molécules isotopiques, etc., les jeux de valeurs obtenus par différents auteurs sont quelquefois en désaccord sur certaines valeurs. Le cas NH_3 est compliqué par la présence du double minimum, qui nécessite une évaluation très soignée des corrections d'anharmonicité; ainsi dans le cas de la vibration ν_2 (fréquence d'inversion) la correction d'anharmonicité s'élève jusqu'à 10 % de la fréquence. De telles corrections peuvent avoir des répercussions importantes sur les constantes de force. Les colonnes (a) et (b) donnent deux séries de résultats [45, 46]. Les écarts entre les valeurs donnent grossièrement l'ordre de grandeur de la précision à laquelle on doit s'attendre.

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

TABLEAU XIV

		Théorie	Expérience	
OH ₂	$K^{S_1 S_1}$	7,62	8,32	
	$K^{S_1 S_2}$	0,54	0,354	
	$K^{S_2 S_2}$	0,87	0,77	
	$K^{S_3 S_3}$	7,83	8,54	
NH ₃	$K^{S_1 S_1}$	8,60	(a) 7,32	(b) 7,08
	$K^{S_1 S_2}$	0,80	1,16	0,72
	$K^{S_2 S_2}$	0,82	0,44	0,52
	$K^{S_3 S_3}$	9,23	7,10	6,78
	$K^{S_3 S_5}$	0,55	0,15	— 0,34
	$K^{S_5 S_5}$	0,90	0,70	0,70
CH ₄	$K^{S_1 S_1}$	6,67	5,87	5,84
	$K^{S_2 S_2}$	0,54	0,49	0,49
	$K^{S_3 S_3}$	7,53	5,37	5,38
	$K^{S_3 S_4}$	0,28	0,21	0,21
	$K^{S_4 S_4}$	0,54	0,46	0,46

TABLEAU XV

		Théorie	Expérience	
OH ₂	K_{RR}	7,72	8,43	
	K'_{RR}	— 0,10	— 0,11	
	$K_{\beta\beta}$	0,87	0,77	
	$K_{R\beta}$	0,38	0,25	
NH ₃	K_{RR}	9,02	(a) 7,17	(b) 6,88
	K'_{RR}	— 0,21	0,08	0,10
	$K_{\beta\beta}$	0,86	0,61	0,64
	$K'_{\beta\beta}$	— 0,03	— 0,09	— 0,06
	$K_{R\beta}$	0,45	0,44	0,13
	$K'_{R\beta}$	— 0,10	0,29	0,46
CH ₄	K_{RR}	7,32	5,40	5,50
	K'_{RR}	— 0,22	0,13	0,12
	$K_{\beta\beta} - 2 K'_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}$	0,41	0,49	0,49
	$K_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}$	0,94	0,46	0,46
	$K_{R\beta} - K'_{R\beta}$	0,21	0,15	0,15

Pour CH_4 nous donnons également deux séries de valeurs, mais dans ce cas la concordance des résultats assure la cohérence des valeurs expérimentales. La colonne (b) contient les résultats obtenus par Mills [47], les fréquences ont été corrigées des défauts d'anharmonicité et le jeu des constantes $K^{S_3S_3}$, $K^{S_1S_4}$ et $K^{S_3S_4}$ a été fixé en utilisant les données du spectre d'interaction de vibration-rotation (constantes de Coriolis). Les valeurs de Jones & McDowell [48] [colonne (a)] tiennent compte d'un certain nombre de nouvelles données expérimentales concernant les fréquences de combinaison et des harmoniques.

2. Discussion. — A) PROBLÈME ÉLECTRONIQUE. — On sait que les fonctions d'onde du type atome unitaire que nous avons utilisées fournissent une représentation des molécules d'autant meilleure que la taille de ces molécules est plus petite. Aussi le comportement à l'infini de ces fonctions ne peut être qu'assez médiocre et le calcul de l'énergie de liaison n'a guère de sens dans un tel modèle. De plus si l'on veut comparer à l'énergie des atomes il faut que les approximations utilisées pour les atomes et pour la molécule soient les mêmes ; or une telle identité de modes de calculs est difficile à définir dans ce cas. On ne doit pas oublier qu'avec une base réduite, comme dans le cas présent, la fonction qui représente la molécule MH_n pour les distances d'équilibre tend, lorsque les distances augmentent indéfiniment, vers la fonction associée à l'état $\text{M}^{n-} + n \text{H}^+$ et non à l'état $\text{M} + n \text{H}$. Pour expliquer le succès du calcul des constantes de force avec de telles fonctions, il faut admettre qu'il existe un parallélisme approché entre les surfaces (ou courbes) d'énergie potentielle calculées et expérimentales. La figure 6 illustre cette situation dans le cas des molécules diatomiques. Comme les états correspondant à de plus grandes distances internucléaires sont mal décrits, on comprend qu'une extension de la base ne signifie pas nécessairement une amélioration des constantes de force, car dans une première étape on risque d'abaisser le point E' (passage de la courbe Γ_1 à la courbe Γ_2) sans améliorer le comportement à l'infini et de détruire le parallélisme approché des deux courbes, ce qui entraînerait une augmentation exagérée de la constante de force.

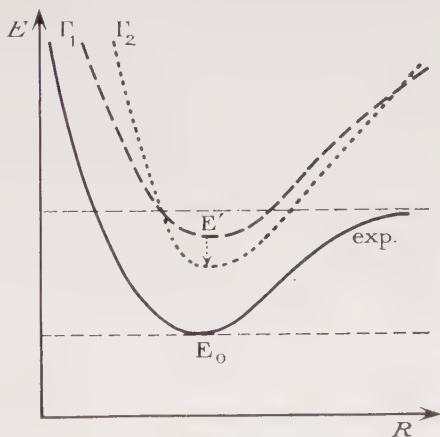


FIG. 6.

B) PROBLÈME VIBRATIONNEL. — La lecture des tableaux XIV et XV montre que l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales est assez satisfaisant. On retrouve la distinction entre constantes diagonales et constantes d'interaction, ces dernières étant environ dix fois plus faibles que les premières. Les signes sont également reproduits, sauf dans le cas des constantes K'_{RR} et $K'_{R\theta}$ de NH_3 ainsi que K'_{RR} de CH_4 . Le calcul donne le même signe aux trois constantes K'_{RR} , alors qu'expérimentalement le signe de K'_{RR} dans H_2O est opposé à celui des

constantes K'_{RR} dans NH_3 et CH_4 ; on a fait appel pour expliquer ce changement de signe à un effet d'hybridation [45]; cependant il ne paraît pas encore exister de raisons théoriques ou physiques certaines pour justifier le signe de ces constantes. La situation est la même pour $K'_{R\beta}(\text{NH}_3)$, le désaccord entre les valeurs expérimentales est même légèrement plus accentué dans ce cas. Enfin il faut remarquer que dans le calcul théorique les constantes K'_{RR} sont proportionnelles à la différence de deux quantités voisines ($K'_{RR} \propto K^{S_1S_1} - K^{S_3S_3}$) ce qui abaisse la précision et rend la détermination du signe plus délicate. On doit retenir que ces constantes sont en règle générale voisines de 0 et, sans doute, extrêmement sensibles soit au mode de calcul, soit aux données qui entrent un jeu dans les déterminations expérimentales. Comme on l'a déjà signalé, la méthode utilisée permet une analyse des différentes contributions qui influencent les constantes de force. A cet effet, reprenons la formule (7) que nous écrivons

$$(16) \quad K = K^{(1)} + K^{(2)} + K^{(3)},$$

où $K^{(1)}$ représente la contribution nucléaire, $K^{(2)}$ le terme $\sum_{s,t} d_{is} d_{it} H_{st}^{XY}$ et $K^{(3)}$ le terme de relaxation. Soit maintenant H_{00}^{XY} la constante de force électronique dans le cas où la répartition des électrons est complètement sphérique (modèle électrostatique de Platt), on peut écrire (16) sous la forme

$$K = (K^{(1)} + H_{00}^{XY}) + (K^{(2)} - H_{00}^{XY}) + K^{(3)}.$$

Le premier terme représente la constante de force donnée par le modèle électrostatique et le deuxième la contribution de déformation due au défaut de sphéricité de la molécule. Ces différentes contributions ont été consignées dans le tableau XVI. On constate que dans tous les cas où elles existent les contributions de déformation et de relaxation sont de signes opposés. Pour les constantes diagonales K_{RR} et $K_{\beta\beta}$ les deux contributions s'annulent, ce qui explique le succès des modèles électrostatiques : distribution électronique remplacée par une sphère uniformément chargée ou modèle de l'atome unitaire de Platt. Par contre, pour les constantes d'interaction, contributions de déformation et de relaxation sont de l'ordre de grandeur des termes électrostatiques et même imposent leur signe comme par exemple dans le cas des constantes K'_{RR} . Si l'on compare l'importance de ces contributions, pour les constantes des types $K_{\beta\beta}$ et $K_{R\beta}$, dans chaque molécule, il ressort qu'en moyenne ces contributions croissent lorsqu'on passe de OH_2 à NH_3 , puis s'annulent pour CH_4 . Les deux remarques suivantes tentent de donner une justification de ce comportement. a) La molécule MH_n sera d'autant plus symétrique que le centre de masse sera plus voisin de l'atome M; or un calcul simple montre que c'est NH_3 la molécule la moins symétrique, d'où une contribution de déformation plus importante que pour les autres molécules. b) Les potentiels d'ionisation passent par un minimum pour NH_3 , ce qui suppose une plus grande mobilité des électrons et, en conséquence, un terme de relaxation électronique supérieur à celui des autres molécules (fig. 7).

Il est également très probable que l'on peut établir une liaison entre la variation de ces contributions électroniques et le rôle joué par les électrons des paires libres. On peut prévoir que ce rôle sera moindre dans OH_2 où ces électrons sont concentrés dans des régions hors du plan de vibration des noyaux que dans NH_3 où ils sont étroitement mêlés au réseau des électrons qui accompagnent les vibra-

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

TABEAU XVI

		Modèle sphérique	Déformation	Relaxation	Résultats	
		$K^{(1)} + H_{00}^{XY}$	$K^{(2)} - H_{00}^{XY}$	$K^{(3)}$	théorie	exp.
OH ₂	K_{RR}	7,53	2,12	— 1,93	7,72	8,43
	K'_{RR}	1,04	0	— 1,14	— 0,10	— 0,11
	$K_{\beta\beta}$	0,88	0,03	— 0,04	0,87	0,77
	$K_{R\beta}$	0,31	0,10	— 0,03	0,38	0,25
NH ₃	K_{RR}	9,49	1,32	— 1,79	9,02	7,17
	K'_{RR}	0,88	0	— 1,09	— 0,21	0,08
	$K_{\beta\beta}$	0,72	0,58	— 0,44	0,86	0,61
	$K'_{\beta\beta}$	0	— 0,20	0,17	— 0,03	— 0,09
	$K_{R\beta}$	0,26	0,36	— 0,17	0,45	0,44
	$K'_{R\beta}$	0	— 0,36	0,26	— 0,10	0,29
CH ₄	K_{RR}	9,82	0,27	— 2,77	7,32	5,50
	K'_{RR}	0,68	0	— 0,89	— 0,21	0,12
	$K_{\beta\beta} - 2 K'_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}$	0,41	0	— 0,000 43	0,41	0,49
	$K_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}$	0,94	0	— 0,003 9	0,94	0,46
	$K_{R\beta} - K'_{R\beta}$	0,20	0	0,067	0,21	0,15

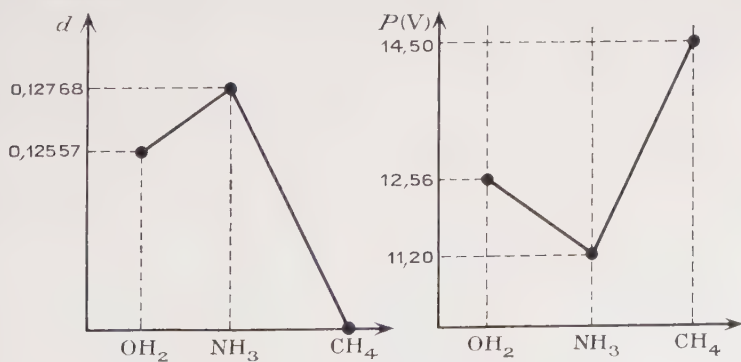


FIG. 7. d est la distance du centre de masse à l'atome M,
 P le potentiel d'ionisation en volts.

tions. N. V. Cohan & C. A. Coulson [49] ont déjà signalé l'importance des interactions avec les électrons de la paire libre dans leur calcul des fréquences de vibrations de NH_3 par la méthode dite de l'« orbitale following ». De même, il a été montré dans un récent travail [50] que pour appliquer le champ d'Urey et Bradley avec succès aux molécules XH_3 , il fallait tenir compte de la paire libre que les auteurs introduisent artificiellement dans leurs calculs en plaçant une particule de masse nulle à la distance d'équilibre au-dessus de l'atome X.

On a groupé dans le tableau XVII les fréquences harmoniques calculées pour MH_n et MD_n . Les valeurs expérimentales sont corrigées des défauts d'anharmonicité, quelquefois assez importants.

TABLEAU XVII. — *Fréquences harmoniques, l'unité valant 10^3 cm^{-1}*

		Molécules hydrogénées		Molécules deutérées	
		théorie	expérience	théorie	expérience
OH_2	ω_1	3,665	3,825 [51]	2,636	2,758 [51]
	ω_2	1,793	1,654	1,315	1,210
	ω_3	3,772	3,936	2,763	2,884
NH_3	ω_1	3,86	3,506 [52]	2,76	2,495 [52]
	ω_2	1,31	1,022	0,97	0,753
	ω_3	4,11	3,577	3,01	2,652
	ω_4	1,91	1,691	1,39	1,225
CH_4	ω_1	3,35	3,14 [48]	2,37	2,22 [48]
	ω_2	1,51	1,57	1,07	1,11
	ω_3	3,73	3,16	2,77	2,34
	ω_4	1,34	1,36	1,01	1,03

5. **Conclusion.** — Le but de ce travail a été d'exprimer une nouvelle méthode de calcul théorique des constantes de force à l'aide des fonctions d'onde électroniques. Les calculs nous ont amené à mettre au point une série de techniques particulières, entre autres la construction des opérateurs de dérivation par rapport aux coordonnées nucléaires et, dans le cas CH_4 , à discuter le problème de la surabondance des coordonnées de valence. Bien qu'utilisée avec une fonction d'onde du type de l'atome unitaire de taille restreinte, la méthode a donné des résultats en assez bon accord avec l'expérience. Cette méthode nous paraît maintenant assez bien établie pour pouvoir être utilisée, moyennant une programmation sur ordinateur électronique, avec des fonctions d'onde développées sur une base beaucoup plus étendue. Dans ces conditions, on peut raisonnablement espérer atteindre une précision comparable à celle des résultats expérimentaux. Dans cette confrontation entre la théorie et l'expérience, il resterait à savoir s'il est possible d'éliminer toute ambiguïté sur la détermination expérimentale des constantes de force,

TABLEAU XVIII

$$\begin{aligned}
 \text{OH}_2 \\
 E_0^{S_1 S_1} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_1} + \sum_{k=1}^{k=4} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_1} \right)^2 \\
 E_0^{S_2 S_2} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_2 S_2} + \sum_{k=1}^{k=4} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_2} \right)^2 \\
 E_0^{S_3 S_3} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_3 S_3} + \sum_{k=5}^{k=7} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=5}^{s=4,t=7} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_3} \right)^2 \\
 E_0^{S_1 S_2} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=0} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_2} + \sum_{k=1}^{k=4} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_1} \right) \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_2} \right) \\
 \text{NH}_3 \\
 E_0^{S_1 S_1} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_1} + \sum_{k=1}^{k=3} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_1} \right)^2 \\
 E_0^{S_2 S_2} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_2 S_2} + \sum_{k=1}^{k=3} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=4} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_2} \right)^2 \\
 E_0^{S_3 S_3} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_3 S_3} + \sum_{k=5}^{k=8} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=5}^{s=3,t=8} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_3} \right)^2 \\
 E_0^{S_1 S_4} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_4} + \sum_{k=5}^{k=8} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=5}^{s=3,t=8} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_4} \right)^2 \\
 E_0^{S_1 S_2} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_2} + \sum_{k=1}^{k=3} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_1} \right) \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_2} \right) \\
 E_0^{S_3 S_4} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=3} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_3 S_4} + \sum_{k=5}^{k=8} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=5}^{s=3,t=8} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_3} \right) \left(\sum_{s=0,t=5}^{s=3,t=8} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_4} \right) \\
 \text{CH}_4 \\
 E_0^{S_1 S_1} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=1} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_1 S_1} + \frac{2}{E_0 - E_1} \left(\sum_{s,t=0}^{s,t=1} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_1} \right)^2 \\
 E_0^{S_2 S_2} &= \sum_{k=2}^{k=3} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=2}^{s=1,t=3} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_2} \right)^2 \\
 E_0^{S_3 S_3} &= \sum_{s,t=0}^{s,t=1} d_{0s} d_{0t} H_{st}^{S_3 S_3} + \sum_{k=7}^{k=12} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=7}^{s=1,t=12} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_3} \right)^2 \\
 E_0^{S_1 S_4} &= \sum_{k=7}^{k=12} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=7}^{s=1,t=12} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_4} \right)^2 \\
 E_0^{S_3 S_4} &= \sum_{k=7}^{k=12} \frac{2}{E_0 - E_k} \left(\sum_{s=0,t=7}^{s=1,t=12} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_3} \right) \left(\sum_{s=0,t=7}^{s=1,t=12} d_{0s} d_{kt} H_{st}^{S_4} \right)
 \end{aligned}$$

spécialement sur les constantes d'interaction, tant au point de vue de leur signe que de leur valeur absolue.

6. **Appendice.** — Nous donnons dans le tableau XVIII les expressions explicites des constantes de force électroniques dans les trois cas étudiés. Ces constantes sont exprimées dans le système des coordonnées de symétrie ; elles représentent la quantité $E_0^{S_i S_j}$ dans la formule $K^{S_i S_j} = E_0^{S_i S_j} + K_n^{S_i S_j}$, où $K_n^{S_i S_j}$ est le terme associé aux répulsions nucléaires.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Mr le Professeur Daudel qui m'a accueilli au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée et a suivi ce travail avec intérêt. Je voudrais également assurer Mr S. Bratož de ma grande reconnaissance et lui adresser mes remerciements les plus sincères pour avoir dirigé et encouragé mes recherches.

RÉFÉRENCES

- [1] E. B. WILSON, J. C. DECUS & P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, éd. MacGraw Hill, New York, 1955.
- [2] S. FRAGA & B. J. RANSIL, *Jl chem. Physics.*, t. **35**, 1961, p. 669.
- [3] H. A. AGHAJANIAN, *Quart. Prog. Report*, 15 avril 1957, p. 12 et 15 juillet 1957, p. 29.
- [4] A. M. KARO & A. R. OLSON, *Quart. Prog. Report*, avril 1956, p. 17.
- [5] A. A. PADGET & V. GRIFFING, *Jl chem. Physics*, t. **30**, 1959, p. 1286.
- [6] A. MECKLER, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 1750.
- [7] M^{me} H. LEFEBVRE-BRION, C. M. MOSER & R. K. NESBET, *Jl chem. Physics*, t. **34**, 1961 p. 1950.
- [8] S. F. BOYS, G. B. COOK, C. M. REEVES & J. SHAVITT, *Nature*, t. **178**, 1956, p. 1207.
- [9] S. F. BOYS, I. JONES & I. SHAVITT, Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Colloques Internationaux du C. N. R. S., Paris, 1958, p. 253.
- [10] R. K. NESBET, *Jl chem. Physics*, t. **40**, 1964, p. 3619.
- [11] S. BRATOŽ, Calcul des fonctions d'onde moléculaires, Colloques Internationaux du C. N. R. S. Paris, 1958, p. 287.
- [12] S. BRATOŽ & G. BESSIS, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 1042.
- [13] W. A. BINGEL, *Jl chem. Physics*, t. **30**, 1959, p. 1250.
- [14] R. GASPARD, *Acta phys. Hungar.*, t. **7**, 1957, p. 447 ;
R. GASPARD, I. TAMASSY-LENTEI & Y. KRUGLYAK, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 740.
- [15] M. COHEN & C. A. COULSON, *Proc. Cambridge phil. soc.*, t. **57**, 1961, p. 96.
- [16] P. HAUKE & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 2085.
- [17] A. F. SATURNO & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 22.
- [18] R. MOCCIA, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 910 et t. **40**, 1964, p. 2164.
- [19] E. L. ALBASINY & J. R. A. COOPER, *Mol. Physics*, t. **4**, 1961, p. 353.
- [20] S. HUZINAGA, *Prog. theor. Physics*, t. **17**, 1957, p. 162.
- [21] H. W. JOY & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **28**, 1958, p. 448.
- [22] S. HAGSTROM & H. SHULL, *Jl chem. Physics*, t. **30**, 1959, p. 1314.
- [23] K. M. HOWELL & H. SHULL, *Jl chem. Physics*, t. **30**, 1959, p. 627.
- [24] R. G. PARR, *Sci. Rept 1st Super Sanita*, t. **1**, 1961, p. 551.
- [25] T. J. HOUSER, P. G. LYKOS & E. L. MEHLER, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 583.
- [26] D. M. BISHOP, *Mol. Physics*, t. **6**, 1963, p. 305.
- [27] D. M. BISHOP, J. R. HOYLAND & R. G. PARR, *Mol. Physics*, t. **6**, 1963, p. 467.
- [28] J. R. HOYLAND & R. G. PARR, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 2991.
- [29] K. FUNABASHI & J. L. MAGEE, *Jl chem. Physics*, t. **26**, 1957, p. 407.
- [30] C. CARTER, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **235**, 1956, p. 321.
- [31] J. R. PLATT, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 932.
- [32] H. C. LONGUET-HIGGINS & D. A. BROWN, *Jl inorg. nucl. Chem.*, t. **1**, 1955, p. 60.
- [33] I. M. MILLS, *Mol. Physics*, t. **1**, 1958, p. 99.
- [34] F. GREIN, *Theoret. chim. Acta*, t. **1**, 1962, p. 52.
- [35] M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO & T. KIMURA, *Table of molecular integrals*, éd. Maruzen Co Ltd, Tokyo, 1955.
- [36] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, éd. van Nostrand Co Inc., Princeton, 1957, t. **2**, p. 488 et 439.

CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DES HYDRURES

- [37] K. E. BANYARD & N. H. MARCH, *Acta Cryst.*, t. **9**, 1956, p. 385.
- [38] S. CALIFANO & J. HEICKEN, *Spectrochim. Acta*, t. **17**, 1961, p. 900.
- [39] Z. CIHLA & J. PLIVA, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.*, t. **26**, 1961, p. 1903.
- [40] R. GOLD, J. M. DOWLING & A. G. MEISTER, *Jl mol. Spectr.*, t. **2**, 1958, p. 9.
- [41] R. L. HUBBARD, *Jl mol. Spectr.*, t. **6**, 1961, p. 272.
- [42] I. N. GODNEV & I. V. ORLOVA, *Opt. i Spekr.*, t. **6**, 1959, p. 380.
- [43] B. CRAWFORD & J. OVEREND, *Jl mol. Spectr.*, t. **12**, 1964, p. 307.
- [44] C. A. COULSON, J. DUCHESNE & G. MANNEBACK, Volume commémoratif Victor Henri, éd. Desoer, Liège, 1948, p. 33.
- [45] J. DUCHESNE & I. OTTELET, *Jl Phys.* [8], t. **11**, 1950, p. 119.
- [46] W. T. KING, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 165.
- [47] I. M. MILLS, *Spectrochim. Acta*, t. **16**, 1960, p. 35.
- [48] L. H. JONES & R. S. McDOWELL, *Jl mol. Spectr.*, t. **3**, 1959, p. 632.
- [49] N. V. COHAN & C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **52**, 1956, p. 1163.
- [50] M. PARISEAU, E. WU & J. OVEREND, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 217.
- [51] B. T. DARLING & D. M. DENNISON, *Phys. Review*, t. **57**, 1940, p. 128.
- [52] W. S. BENEDICT, E. K. PLYLER & E. D. TIDWELL, *Jl Res. Bur. Standards*, t. **61**, 1958, p. 123 ;
W. S. BENEDICT & E. K. PLYLER, *Canad. Jl Physics*, t. **35**, 1957, p. 1235.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Spectroscopie infrarouge des substances piégées dans une matrice.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 Juin 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

LENDER	T	Biologie animale S. P. C. N. (Orsay).	DEHEUVELS	T	Math. propé.
MAGAT	T	Physico. chimie des radio-éléments.	D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.	FURON	T	Géologie S. P. C. N.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	M ^{me} GANS	T	Génétique.
BERNOIT	T	Physio. animale (Orsay).	GENEVES	T	Biologie végétale P. C. B.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	GUILBERT	T	Physique C. U. S. Orléans.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	HUPE	T	Pétrographie.
LEME	T	Ecologie végétale (Orsay).	HOLLANDE	T	Biolo. géné.
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).	LIONS	T	Analyse numérique.
CHATELET	T	Chimie P. C. B.	MAITTE	T	Chimie P. C. B.
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	MEYER	T	Physique propé.
MATTLER	T	Physique S. P. C. N.	NICOLAS	T	Géologie appliquée.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	PANIGEL	T	Biologie générale.
BERTIN	T	Electronique (Orsay)	RAVIER	T	Pétrographie.
BOUSSIÈRES	T	Radiochimie.	ROSEAU	T	Méca. théorique des fluides.
M ^{me} COUTURE	T	Thermo. et méca. physique.	ROUBINE	T	Electronique.
ELEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).	SILBER	T	Chimie P. C. B.
FRANC	T	Biologie animale P. C. B.	UEBERSFELD	T	Electronique.
SCHNELL	T	Botanique tropicale.	YVON	T	Théories physiques.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.	HERVE	T	Mathématiques.
ACHER	T	Chimie biologique.	NERON	T	Math. M. P. C. (Orsay).
BAUDOIN	T	Biologie animale P. C. B.	M ^{me} PECKER WI-	T	Astrophysique.
BEAUMONT	T	Biologie animale S. P. C. N.	MEL	T	Physique M. P. C.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	BALKANSKY	T	Electricité.
BOUREAU	T	Botanique.	LE CORRE	T	Physique théorique (Orsay).
CURIE D.	T	Physique M. G. P.	DELGROIX	T	Physique théorique des hautes énergies. (Orsay)
DURAND DELGA.	T	Géologie.	GOURDIN	T	Phys. exp. des hautes énergies.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	LEHMANN	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.	NATAF	T	Biologie animale P. C. B.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	ECHALIER	T	Physiolo. cellulaire.
CAILLEUX	T	Géologie S. P. C. N.	BARRAUD	T	Physiologie végé. (Orsay).
MAGNAN	T	Physique électricité.	LIORET	T	Géologie structurale et géolo. appliquée.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chimie théo. et à la phy. nucléaire.	DARS	T	Botanique (aggrégation).
Mlle FOURCROY ...		Biologie végétale S. P. C. N.	CAMEFORT	T	Mécanique industrielle.
M ^{me} CHOQUET -			VICHNIEWSKY ...	T	Electronique (Orsay).
BRUHAT		Mécanique analytique et méca. céleste.	BLAQUIÈRE	T	Physique théorique.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.	ARNOU	T	Chimie (C. S. U. Orléans).
LWOFF	T	Microbiologie.	TATIBOUET	T	Math. propé. (Orsay).
SIESTRUNCK	T	Méca. phys. et expérimentale.	MALLIAVIN	T	Chimie propé.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).	GAUDEMAR	T	Physique Exp. des Hautes énergies (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).	PEREZ Y JORBA ..	T	Chimie (aggrégation Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.	DAVID	T	Mécanique théorique.
LESIEUR	T	Math. I (Orsay).	BROUSSE	T	Astronomie.
MAZET	T	Méca. géné. (Orsay).	ROSCH	T	Physique expérimentale.
CAIRE	T	Géogra. physique et géo. dynami.	GUY	T	Math. M. P. C.
COMOLET	T	Méca. des fluides.	MOREL Pierre ...	T	Physique M. P. C.
CORABEUF	T	Physio. animale (Orsay).	ARSAC	T	Programmation.
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.	LEFEBVRE	T	Chimie M. P. C.
GORENFLOT	T	Botanique II (Orsay).	CHAPEVILLE ..	T	Biochimie.
HOULLON	T	Biologie animale P. C. B.	BENOIT	T	Physique C. P. E. M.
JULLIEN J.	T	Chimie S. P. C. N. (Orsay).	RIO	T	Chimie C. P. E. M.
MALGRANGE	T	Technique mathé. de la phys. (Orsay).	JAUZEIN	T	Géologie E. N. S.
OLIVIER	T	Anthropologie.	PREVOST Geor. ...	T	BV C. P. E. M.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).	FAVARD P.	T	BA C.P.E.M.
BLANC-LAPIERRE ..	T	Physique E. N. S. (Orsay).	VILKAS	T	Chimie C. P. E. M.
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).	Mlle FICINI	T	Chimie C. P. E. M.
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).	LEQUEUX	T	Astronomie.
SAMUEL	T	Math. E. N. S. féminines.	COHEN TANNOUDJI	T	Physique M. P. C.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).	TAVERNIER	T	Physique C. P. E. M.
THIRY	T	Méca. céleste.	M ^{me} ROIZEN	T	BA S. P. C. N.
ABELES	T	Physique S. P. C. N.	DURAND M.	T	Physiologie.
AMAT	T	Physique P. C. B.	PASCAUD	T	BA C. P. E. M.
AOUBIN	T	Géologie.	M ^{me} PETIT	T	Géologie (Orsay).
M ^{me} BENOIT-			BROUSSE	T	Physique (aggrégation Orsay).
GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).	LEBERRE	T	Zoologie (Orsay).
BOUGIS	T	Biologie marine Villefranche-mer.	SCHAEFFER	T	Microbiologie (Orsay).
BRUHAT	T	Math. M. P. C.	DE GENNES	T	Physique des solides (Orsay).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).	RIOU	T	Physique nuclé. exp. (Orsay).
CHABBAL	T	Physique M. G. P. (Orsay).	CLAUSER	T	Chimie biol. (Orsay).
			CHEVALIER	T	Physio. animale (Orsay).
			JANCOVICI	T	Physique atomique (Orsay).
			FALK-VAIRANT ...	T	Physique nucléaire (Orsay).
			FETIZON	T	Chimie propé. (Orsay).
			CERF	T	Mathématiques (Orsay).

Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN.

